



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Laura Chauvet

le mercredi 8 juin 2016

Titre :

Caractérisation expérimentale et optimisation d'une source plasma à pression atmosphérique couplée à un spectromètre de masse à temps de vol

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

Unité de recherche :

Diagnostic des Plasmas Hors Equilibre

Directeur/trice(s) de Thèse :

Philippe Guillot, Professeur des universités, Institut National Universitaire Champollion
Laurent Thérèse, Maître de conférences, Institut National Universitaire Champollion

Jury :

Rapporteurs :

Franck Clément, Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Christophe Laux, Professeur des universités, Ecole Centrale Paris

Examineurs :

Patrick Chapon, Ingénieur, GDS Product Manager, Horiba Scientific
Olivier Eichwald, Professeur des universités, Université Toulouse 3 Paul Sabatier



**CENTRE
UNIVERSITAIRE
JEAN-FRANÇOIS
CHAMPOLLION**

Albi
Castres
Rodez

ALLOCATIONS DE RECHERCHE

SOUTIEN AUX DOCTORANTS 2012

Par délibération de l'assemblée du conseil régional, le 14/06/2012, une subvention régionale de 75 880 € a été attribuée au CUFR J. F. Champollion dans le cadre de la politique régionale d'aide à la recherche (dossier numéro 12050613). Cette mesure est destinée à soutenir la valorisation des connaissances et le transfert du savoir-faire au bénéfice notamment des laboratoires par la formation des jeunes docteurs.

L'objectif est de permettre à des étudiants préparant une thèse en Midi-Pyrénées d'effectuer un travail de recherche dans un des établissements du site. Dans le cadre de cette thèse, le complément de financement a été apporté par le CUFR J. F. Champollion.

Nous tenons à remercier la Région Midi-Pyrénées et le CUFR J. F. Champollion de leur soutien dans le cadre de ce travail de recherche.

« La science est un jeu dont la règle du jeu consiste à trouver quelle est la règle du jeu »

François Cavanna

Remerciements

REMERCIEMENTS :

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude à ceux qui m'ont donné la possibilité de réaliser ce travail de thèse, mes directeurs Philippe Guillot et Laurent Thérèse, ainsi que Bruno Caillier qui sans en être directeur y a également pris activement part. Philippe m'a fait confiance tout au long de cette thèse et a consacré de son temps pour faire des manip avec moi, je lui en suis très reconnaissante. Laurent, grâce à sa rigueur et à son souci du détail, m'a poussée à chercher plus loin dans les explications de phénomènes et je l'en remercie. Je souhaite également remercier Bruno pour son soutien et son aide, sans son programme, je suis certaine que le traitement des données aurait été bien plus laborieux. De manière générale, je souhaite tous les remercier pour leurs précieux conseils, leur disponibilité, leur confiance et leur soutien.

J'aimerais également exprimer mes remerciements à l'ensemble de mon jury de thèse, MM. Christophe Laux et Franck Clément qui ont accepté d'en être les rapporteurs et dont les remarques m'ont permis d'améliorer ce travail, ainsi que MM. Patrick Chapon et Olivier Eichwald pour avoir accepté d'y siéger, respectivement en tant qu'examinateur et président.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Manuel Hutterli de la société TOFWERK, qui m'a apporté une grande aide technique sur le TOF-MS et son fonctionnement, ainsi que pour en résoudre les différentes avaries.

Merci également à tous ceux qui ont permis de mener ce travail à son terme, les techniciens de la fac, Francis Louman qui s'est montré très patient pour répondre à mes différentes demandes matérielles, Jenny Moro, Marie-Hélène Genoudet et Delphine Dos Santos qui m'ont toujours fourni toute l'aide matérielle nécessaire au bon déroulement de ce travail. J'en profite également pour exprimer ma gratitude à Olivier Batista et à ses réalisations techniques.

Merci à tous les membres du laboratoire pour leur bonne humeur, leur bienveillance, leur aide et nos discussions qui ont influencé ce travail et participé à son enrichissement ; ceux qui étaient là dès mes débuts, Cristina, Juslan et Christopher qui a commencé sa thèse en même temps que moi et avec lequel nous nous sommes soutenus dans les moments de difficulté, ainsi que, par ordre d'arrivée, Abou, Abder, Florent et Laurent.

Je remercie M. Diagne, mon professeur de mathématiques au lycée qui a éveillé mon attrait pour les sciences et m'a fait prendre conscience de ce que je voulais faire, pour sa confiance en moi, cette confiance dont le souvenir m'a soutenue dans des moments de doute.

Enfin, j'aimerais remercier ceux qui m'ont soutenue et encouragée durant ces dernières années : mes chers collocs et amis, Nat, Boops, Valou et Jo, ainsi que Roro, Will, Riri et mon très cher Antonin qui a toujours été disponible et qui a toujours essayé de me remonter quand ça n'allait pas fort. Et pour finir, ma famille qui m'a soutenue patiemment et qui j'en suis sûre est très fière.

TABLE DES MATIERES :

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE	3
I – Analyse chimique dans les conditions ambiantes	3
I – 1 Introduction	3
I – 2 Les sources	5
I-2-1 Mécanismes de désorption et d'ionisation	5
I-2-1-1 Principaux mécanismes de désorption	6
I-2-1-2 Principaux mécanismes d'ionisation	7
I-2-2 Exemples de sources	7
I-2-2-1 Sources basées sur l'électro-nébulisation	7
I-2-2-2 Sources basées sur un plasma	9
II – Plasmas	13
II-1 Généralités sur les plasmas froids	14
II-1-1 Introduction	14
II-1-2 Courbes de Paschen et régimes de décharge	15
II-1-3 Les différents claquages	17
II-1-3-1 Claquage townsend	17
II-1-3-2 Claquage streamer	18
II-1-4 Les décharges à barrières diélectriques	21
II-2 Les jets de plasma à pression atmosphérique	22
II-2-1 Différentes configurations	23
II-2-2 Les caractéristiques des jets de plasma	25
II-2-2-1 Propagation de la décharge	25
II-2-2-2 Influence du débit sur la propagation de la décharge positive	26
II-2-2-3 Influence de la tension sur la propagation de la décharge positive	28
II-2-2-4 Le streamer guidé	29
II-2-2-5 Forme annulaire du front	30
II-2-3 Réactions dans la décharge	31
II-2-3-1 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'hélium	31
II-2-3-2 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'azote moléculaire	32
II-2-3-3 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'oxygène	33
II-2-3-4 Mécanismes d'ionisation de la molécule d'eau	34
III – Objectifs	34
Références du chapitre 1	36

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES **45**

I – Présentation de la source **45**

II – Diagnostics **48**

II – 1 Caractérisation électrique	48
II – 2 Caractérisation par spectroscopie d'émission optique	49
II-2-1 Principe physique	49
II-2-2 Spectres intégrés du jet plasma	50
II-2-3 Distribution spatiale 1D des émissions lumineuses dans la plume	51
II – 3 Caractérisation par imagerie	52
II-3-1 Appareil photo CCD	52
II-3-2 Caméra rapide ICCD	53
II-3-3 Imagerie filtrée en longueur d'onde	56

III - Spectromètre de masse à temps de vol **57**

III-1 Présentation du TOF-MS	57
III-2 Introduction de l'échantillon	59
III-2-1 Test qualitatif	59
III-2-2 Mesure semi-quantitative	60
Référence du chapitre 2	62

CHAPITRE 3 : RESULTATS - HELIUM **63**

I – Caractéristiques générales du jet **63**

I-1 Imagerie CCD	63
I-1-1 Description générale de la plume d'hélium	63
I-1-2 Influence du débit de gaz sur la longueur de la plume	65
I-1-3 Influence de la tension appliquée sur la longueur de la plume	67
I-2 Imagerie par camera rapide ICCD	69
I-2-1 Introduction	69
I-2-2 Alternance positive : propagation d'un streamer positif	73
I-2-2-1 Etude d'un cas à 2400 V et 2,3 L.min ⁻¹	73
I-2-2-2 Influence de la tension appliquée	75
I-2-2-3 Influence du débit de gaz	77
I-2-3 Alternance négative : propagation d'un streamer négatif	79
I-2-4 Entre les deux décharges : un canal post-décharge	82
I-2-5 La forme annulaire	83
I-2-5-1 La décharge positive	83
I-2-5-2 La décharge négative	84
I-2-6 Conclusion	85

II – Les espèces excitées	85
II-1 Spectre optique : identification des espèces radiatives du jet	86
II-2 Distributions spatiales des espèces du jet	89
II-2-1 Etude d'un cas à une tension et un débit de gaz fixes	89
II-2-2 Influence de la tension sur les distributions spatiales	91
II-2-3 Influence du débit sur les distributions spatiales	92
II-3 Distribution spatio-temporelle des espèces du jet	93
II-3-1 La décharge en alternance positive	94
II-3-1-1 Décharge intégrée sur la demi-période	94
II-3-1-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume	95
II-3-1-3 Evolution temporelle des premiers instants de la décharge dans l'air	98
II-3-1-4 La décharge positive vue de face	100
II-3-2 La décharge en alternance négative	102
II-3-2-1 Décharge intégrée sur la demi-période	102
II-3-2-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume	102
II-3-2-3 Evolution temporelle des premiers instants de la décharge	104
II-3-2-3 La décharge négative vue de face	105
II-4 Premiers spectres de masse obtenus dans l'air	106
III – Conclusion	107
Références du chapitre 3	109

CHAPITRE 4 : RESULTATS - NEON **113**

I – Caractéristiques générales du jet	113
I-1 Imagerie CCD	113
I-1-1 Description générale de la plume de néon	113
I-1-2 Influence du débit sur la longueur de la plume	114
I-1-3 Influence de la tension appliquée sur la longueur de la plume	117
I-2 Imagerie ICCD	119
I-2-1 Introduction	119
I-2-2 Alternance positive : propagation d'un streamer positif	123
I-2-2-1 Etude d'un cas à 1400 V et 2,3 L.min ⁻¹	123
I-2-2-2 Influence de la tension appliquée	126
I-2-2-3 Influence du débit de gaz	128
I-2-3 Alternance négative : propagation d'un streamer négatif	130
I-2-4 Entre les deux décharges : un canal post décharge	133
I-2-5 La décharge vue de face	134
I-2-5-1 La décharge positive	134
I-2-5-2 La décharge négative	135
I-2-6 Conclusion	135

II – Les espèces excitées	136
II-1 Spectre optique : identification des espèces radiatives du jet	137
II-2 Distributions spatiales des espèces présentes dans le jet	140
II-2-1 Etude d'un cas à une tension et un débit de gaz fixes	140
II-2-2 Influence de la tension sur les distributions spatiales	142
II-2-3 Influence du débit sur les distributions spatiales	143
II-3 Distribution spatio-temporelle des espèces du jet	145
II-3-1 La décharge en alternance positive	145
II-3-1-1 Décharge intégrée sur la demi-période	145
II-3-1-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume	146
II-3-1-3 Evolution spatio-temporelle des premiers instants de la décharge dans l'air	149
II-3-1-4 Vue de face	151
II-3-2 La décharge en alternance négative	152
II-3-2-1 Décharge intégrée sur la demi-période	152
II-3-2-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume	153
II-3-2-3 Evolution spatio-temporelle des espèces sur les premiers instants de la propagation	155
II-3-2-4 Vue de face	156
II-4 Spectre de masse de la décharge dans l'air	157
III – Conclusion	159
Références du chapitre 4	161
 CHAPITRE 5 : COUPLAGE ENTRE LA SOURCE ET LE TOF-MS : APPLICATION POUR LA CHIMIE ANALYTIQUE	 163
I – L'influence de la distance sur le couplage	164
I-1 Le cas de l'hélium	164
I-2 Le cas du néon	165
II – Les premiers tests	166
II – 1 Le cas de l'hélium	166
II – 2 Le cas du néon	170
III – Analyse quantitative	172
IV – Conclusions	174
Références du chapitre 5	176
 CONCLUSION GENERALE	 177

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail se situe au croisement de deux champs de recherche : les sources plasma à pression atmosphérique et l'analyse directe d'échantillons dans les conditions ambiantes par spectrométrie de masse, également nommée spectrométrie de masse à désorption et ionisation ambiante (ADI MS) ou de façon plus concise spectrométrie de masse ambiante. Il s'agit de champs de recherche récents dont le couplage est l'idée directrice de ce travail de recherche. C'est la première fois qu'une source plasma est étudiée pour un couplage plasma-analyse dans le cadre du laboratoire EA 4599 de l'Institut National Universitaire J. F. Champollion.

L'analyse directe par spectrométrie de masse est liée à la chimie analytique. Cette technique d'analyse est apparue dans les années 2000 avec le développement de nouvelles sources d'ionisation à pression atmosphérique. Ce domaine est né de la volonté d'analyser directement les échantillons dans leurs contextes naturels, c'est-à-dire dans les conditions ambiantes avec peu ou pas de préparation en amont de l'analyse, afin d'obtenir une méthode d'analyse de surface simple, rapide et non destructive. Dans le cas de l'analyse classique, les échantillons subissent généralement une préparation spécifique pour faciliter l'analyse. Il s'agit généralement d'augmenter la sensibilité et la sélectivité de la mesure, parfois même vis-à-vis d'un analyte précis.

Les jets de plasma relèvent également d'un nouveau champ de recherche. Le premier article paru sur ce sujet date de 1992 mais ce n'est que vers les années 2000 que le domaine a connu une rapide évolution avec l'apparition de nombreuses sources et le développement de nouvelles applications, notamment dans le domaine de la biologie et de la santé. Les jets de plasma sont des plasmas froids générés dans un dispositif dont la configuration permet au plasma de s'étendre sous la forme d'un faisceau à l'air libre, appelé parfois plume de plasma. Un jet de plasma pour de l'analyse directe a été utilisé pour la première fois en 2007. La faculté du jet à se propager dans l'air est un avantage puisqu'il peut être directement orienté en direction de l'échantillon à analyser. Ces jets se sont également révélés être des sources d'ionisation douce, capables d'ioniser un échantillon en ne nuisant que peu ou pas à l'intégrité de l'échantillon. De nombreuses configurations géométriques et électriques existent parmi lesquelles celles générant des décharges à barrières diélectriques.

Cette thèse est centrée sur la caractérisation d'une source de jet de plasma avec comme objectif final son couplage à un spectromètre de masse afin de réaliser de l'analyse directe dans les conditions ambiantes. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une coopération avec l'entreprise TOFWERK qui est le fabricant du spectromètre de masse à temps de vol utilisé dans ce travail. Ce spectromètre est actuellement employé avec une source d'ionisation au polonium. La spécificité de cette source engendre naturellement

Introduction générale :

des inconvénients et la recherche de solutions alternatives présente un intérêt pour l'entreprise. C'est dans ce contexte que cette source plasma a été développée récemment par le laboratoire Diagnostics des Plasmas Hors Equilibre situé à Albi. Cette source est basée sur une géométrie à barrières diélectriques, une alimentation générant un signal alternatif rectangulaire et un flux de gaz rare. Sa géométrie asymétrique la distingue de la majorité des sources rencontrées dans la littérature.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, la première partie introduit le contexte de l'analyse directe dans les conditions ambiantes ainsi que différentes sources d'ionisation utilisées dans le cadre de cette application, parmi lesquelles celles générant des plasmas froids. La seconde partie du premier chapitre constitue un rappel sur les plasmas froids et leur génération. Elle présente également les principales sources issues de la littérature permettant de générer un jet de plasma à l'air libre à partir de décharges à barrières diélectriques. Différentes caractéristiques et propriétés de ces jets sont également présentées.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation de notre dispositif expérimental, des outils de diagnostics utilisés pour l'étude du jet ainsi que du spectromètre de masse utilisé dans ce travail.

Les chapitres 3, 4 et 5 sont dédiés à la présentation des résultats. Le chapitre 3 traite de la caractérisation de la plume obtenue en présence d'hélium comme gaz de décharge. Différentes caractéristiques du jet sont étudiées : sa longueur, sa propagation dans l'air et les espèces présentes dans le jet plasma ainsi que leurs distributions spatiales et temporelles. Les résultats de l'influence de la tension appliquée et du débit de gaz sur la longueur, la vitesse et l'intensité du jet ainsi que sur la distribution spatiale des espèces sont également présentés dans le chapitre 3. Le chapitre 4 présente les résultats de l'étude de la source en présence de néon comme gaz de décharge. Les expériences, les caractéristiques et les paramètres sont proches du chapitre précédent.

Le chapitre 5 présente les résultats d'analyse d'échantillons volatils obtenus en couplant la source plasma et le spectromètre de masse à temps de vol. Les expériences ont été réalisées avec l'hélium et le néon afin d'évaluer la capacité de notre source à ioniser différents analytes. Ce chapitre présente également des résultats d'analyse semi-quantitative d'un échantillon volatil.

Enfin le document se termine par une conclusion générale et des perspectives associées à ces travaux.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

I – ANALYSE CHIMIQUE DANS LES CONDITIONS AMBIANTES

I – 1 INTRODUCTION

Analyse vient du terme grec « analysis » qui signifie décomposition. L'analyse chimique permet d'obtenir des informations sur la composition d'un échantillon, c'est-à-dire d'en identifier les différentes molécules (analyse qualitative) et d'en déterminer les concentrations respectives (analyse quantitative).

Dans le domaine de l'analyse classique, les échantillons doivent être préparés avant leur analyse. Ces traitements ont pour objectif de permettre la détection de l'analyte tout en améliorant la sensibilité et la sélectivité relative à cet analyte. Cela a donné naissance à un grand nombre de techniques spécifiques. Par exemple, un analyte A est placé dans un échantillon B et mesuré avec une technique C. Ces méthodes ne tiennent pas forcément compte des autres éléments présents dans l'échantillon ni du fait qu'ils puissent éventuellement induire des erreurs sur la mesure, les utilisateurs se basant sur l'assertion selon laquelle seul l'analyte d'intérêt joue un rôle dans la mesure [1]. Cette critique de l'analyse des échantillons « tels qu'ils ne sont pas », c'est-à-dire pas dans leur « état naturel », avait été émise dès 1933 par Lundell [2]. Il avait fondé cette critique sur une dérive de l'analyse vers la spécialisation, du fait de la multiplication de l'utilisation de l'analyse dans la synthèse et le développement de matériau ou dans la biochimie. L'accent étant alors porté sur le résultat et son rapport au système mesuré plus qu'à l'analyse elle-même. Outre le fait que les procédés de préparation sont parfois difficiles à mettre en place, longs et coûteux, cette trop grande spécialisation nuit à l'universalité de la méthode qui ne pourra pas forcément être appliquée à d'autres échantillons.

Au cours des années 2000, l'analyse chimique a évolué avec la naissance d'un nouveau champ de recherche ayant pour objectif l'analyse directe dans les conditions ambiantes, nommé spectrométrie de masse à désorption et ionisation ambiantes (ADI-MS) ou spectrométrie de masse ambiante. Le but est d'analyser les échantillons dans les conditions ambiantes, « en l'état », c'est-à-dire tels qu'ils sont, sans subir de modification ou le moins possible. Le spectromètre de masse ne pouvant détecter que des ions en phase gazeuse, il doit être couplé à un dispositif de désorption, pour les échantillons non volatils, et d'ionisation de l'analyte. Cette nécessité a donné naissance à de nombreux travaux de recherche sur des sources capables d'être utilisées pour l'ADI MS et ceci en un temps très court [1], [3].

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

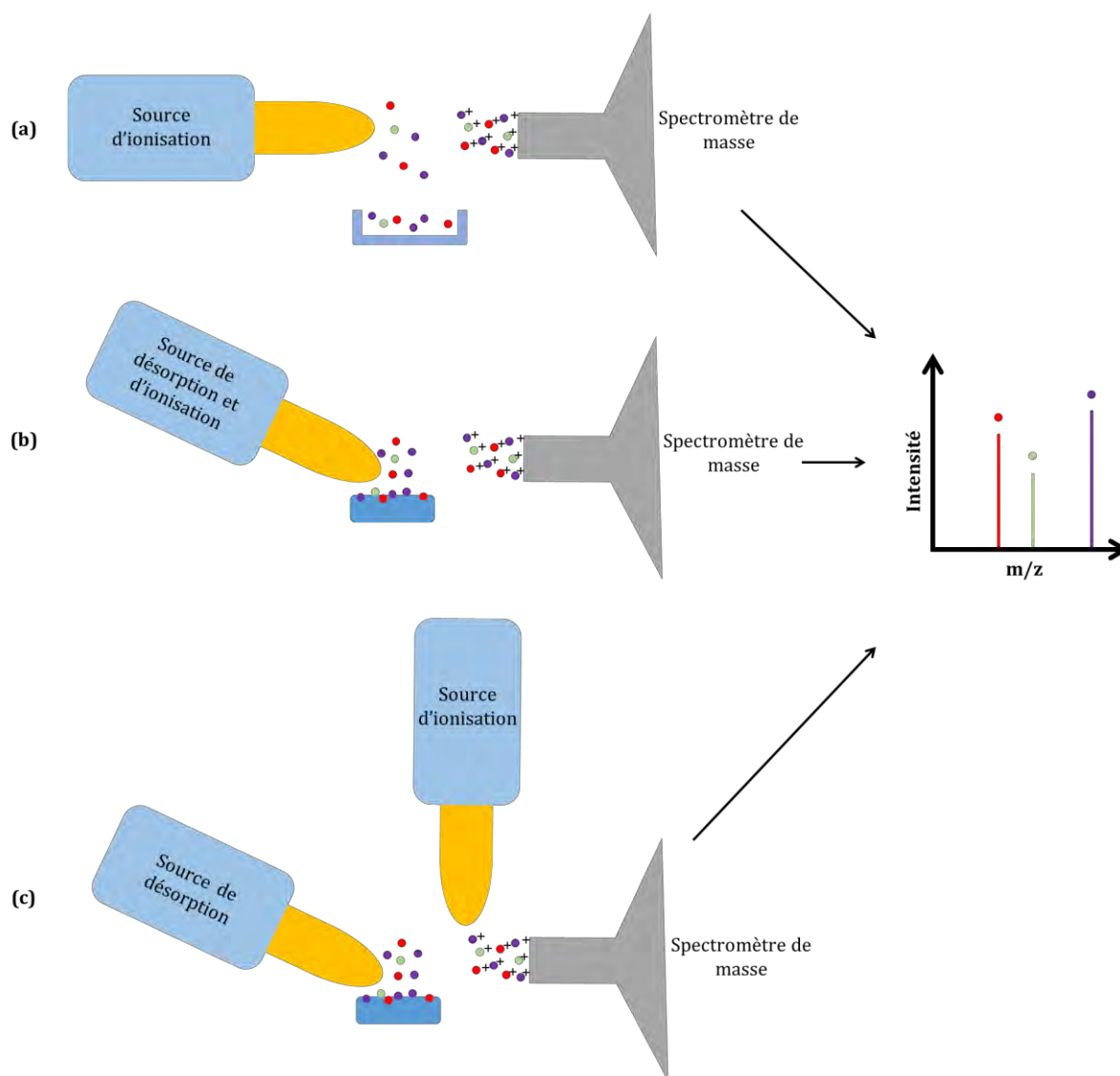


Figure 1-1 : schéma des différents dispositifs pour l'ADI MS. (a) source d'ionisation seule, (b) source d'ionisation et de désorption, (c) source de désorption couplée à une seconde source d'ionisation.

Un schéma des différents dispositifs est présenté sur la Figure 1-1 :

- Le premier système (a) consiste en une source d'ionisation seule permettant d'ioniser un analyte déjà en phase gazeuse. Ce dispositif correspond à notre objet d'étude. Les tests ont été majoritairement effectués sur des échantillons volatils.
- Le second dispositif (b) est capable d'assurer la désorption et l'ionisation des échantillons.
- Le troisième (c) est le couplage d'une source de désorption permettant le passage en phase gazeuse des molécules de l'analyte et d'une seconde source pour l'ionisation de ces molécules.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Quel que soit le dispositif, le but est d'obtenir un spectre de masse correspondant aux molécules de l'analyte, avec si possible une intensité en adéquation avec la quantité de molécules présentes dans l'échantillon d'origine. Ainsi, ces différents dispositifs doivent remplir certaines conditions :

- Premièrement, l'échantillon ne doit subir que peu ou pas de modifications en amont de l'analyse.
- Deuxièmement, la désorption et l'ionisation de l'échantillon doivent se passer directement dans les conditions de pression et de température ambiantes.
- Enfin, pour que l'analyse soit la plus pertinente possible, les échantillons ne doivent pas subir de fragmentation, ou le moins possible, c'est-à-dire que les molécules détectées soient celles de l'échantillon. On parle alors d'ionisation douce à l'inverse de l'ionisation dure qui nuit à l'intégrité des analytes.

Ces conditions remplies, cette technique peut permettre d'obtenir rapidement et directement le spectre de masse relatif à un échantillon. Par ailleurs l'utilisation d'un spectromètre de masse permet d'obtenir ces mesures avec une grande sensibilité et une grande sélectivité. Ce type de source est également plus simple à utiliser et permet d'interagir directement avec l'échantillon en cours de mesure.

Un autre aspect concerne l'utilisation avec certains spectromètres de masse de sources radioactives comme source d'ionisation chimique. Cela est actuellement le cas pour le spectromètre employé dans cette étude (source polonium 210). Cette source a été retirée et le travail effectué ici a pour objectif d'étudier une source alternative à celle existante.

I – 2 LES SOURCES

La première source pour la spectrométrie de masse dans les conditions ambiantes a été introduite en 2004 par Cooks et al. [4] avec la source DESI (désorption et ionisation par électro-nébulisation), suivie en 2005 de la source DART (analyse directe en temps réel) développée par Cody et al. [5]. Depuis, de nombreuses sources ont été élaborées. Une trentaine a été recensée, elles font l'objet de différentes revues [3], [6]–[8] et sont employées dans diverses applications analytiques, l'environnement [9], [10], l'alimentaire [11]–[13], la science légale [14]–[18] ou les bioanalyses [19], [20].

Dans la suite seront rapidement présentés les principaux mécanismes de désorption et d'ionisation intervenant dans les sources ADI-MS, ainsi que différents exemples de sources issues de la littérature.

I-2-1 Mécanismes de désorption et d'ionisation

Sur la Figure 1-1, nous avons vu que les dispositifs peuvent être constitués d'une source unique qui assure à la fois la désorption et l'ionisation de l'analyte ou de deux sources, une pour la désorption et l'autre pour l'ionisation. Différents processus peuvent

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

intervenir dans ces deux étapes nécessaires à la détection de l'analyte. Les principaux processus de désorption rencontrés sont l'extraction solide-liquide avec un spray, la désorption thermique, la désorption chimique, la désorption laser et les processus majoritaires d'ionisation sont l'ionisation par électro-nébulisation et l'ionisation chimique.

I-2-1-1 Principaux mécanismes de désorption

Désorption par extraction solide-liquide avec un spray

Les sources d'électro-nébulisation sont utilisées avec des solvants qui pourront réagir avec la surface. Un jet de gouttelettes de solvant est dirigé vers l'analyte et le recouvre d'un film fin micro-localisé sur la surface. L'analyte est incorporé au solvant par des processus de dissolution et, ou, d'extraction. Comme le jet est dirigé en continu sur la surface, les gouttes arrivant ensuite sur la surface libèrent des gouttelettes de solvant et d'analyte par transfert de quantité de mouvement entre les gouttelettes arrivant à la surface et le film liquide la recouvrant ; celles-ci sont alors éjectées de la surface [3], [7], [21].

Désorption thermique

Les molécules de l'analyte sont désorbées par des processus thermiques, le chauffage de l'échantillon peut provenir de la source elle-même ou d'un processus externe (chauffage du gaz, de la surface ou du support de l'échantillon). Ce phénomène est lié à l'augmentation de la pression de vapeur saturante d'un échantillon, pression qui augmente avec l'élévation de la température, ce qui entraîne la volatilisation de l'analyte [7].

Désorption chimique

Si les espèces générées par la source sont suffisamment énergétiques elles peuvent, lors de collisions avec la surface, transférer de l'énergie à l'échantillon et libérer des molécules d'analyte [5]. Il n'est pas prouvé de façon directe que ce processus intervient dans le cadre des sources ADI MS, mais il est possible que celui-ci soit masqué par la désorption thermique [22].

Désorption laser

Le transfert des molécules de l'échantillon de l'état solide à l'état gazeux est permis par des impulsions laser de faibles énergies ; en interagissant avec l'échantillon, des fragments sont arrachés parmi lesquels des molécules d'analyte. La création de neutres en phase gazeuse est majoritaire et une seconde source doit être utilisée afin de les ioniser [7].

I-2-1-2 Principaux mécanismes d'ionisation

Ionisation par électro-nébulisation

Le solvant, dans les gouttelettes formées du mélange analyte-solvant, s'évapore. Les gouttelettes deviennent de plus en plus petites pour une charge constante. Lorsqu'elles atteignent la valeur limite (limite de Rayleigh), pour laquelle la densité de charge devient plus importante que la tension de surface de la goutte, elles explosent (explosion coulombienne). Il existe deux possibilités après la désolvatation et l'explosion, soit les gouttes ne contiennent plus que la molécule d'analyte qui incorpore la (ou les) charge(s) résiduelle(s) de la goutte [23], soit l'évaporation des ions de l'analyte se produit à partir des microgouttes désolvatées [24].

Ionisation chimique

L'ionisation de l'analyte provient d'une succession de réactions en cascade. Les espèces créées dans le gaz de décharge vont interagir avec les espèces de l'air créant des ions réactifs qui vont à leur tour réagir avec les molécules de l'analyte. Les principaux processus cités sont la protonation par les agrégats d'eau et le transfert de charge. Cependant d'autres phénomènes existent comme l'attachement ionique, la soustraction ionique mais aussi, dans le cas des ions négatifs plus spécifiquement, l'attachement ou la dissociation électronique [7], [22].

I-2-2 Exemples de sources

Dans cette partie, différentes sources issues de la littérature sont présentées. Cette liste n'a pas pour but d'être exhaustive, mais de faire état de plusieurs techniques reposant sur les mécanismes de désorption et d'ionisation précédemment abordés. Les sources présentées appartiennent aux catégories des sources par électro-nébulisation (historiquement les premières à pression atmosphérique) et celles basées sur la génération d'un plasma, qui nous intéressent plus particulièrement dans le cadre de cette étude.

I-2-2-1 Sources basées sur l'électro-nébulisation

Source de désorption et d'ionisation par électro-nébulisation (DESI)

Il s'agit de la première source d'ionisation utilisée pour la spectrométrie de masse ambiante, elle fut introduite en 2004 par Cooks et al. [4]. Elle a fait l'objet de nombreuses publications dans le cadre d'applications diverses, par exemple dans le domaine pharmaceutique [25], [26], de la sécurité [27], des sciences légales [26], [28], de l'alimentaire [29], [30] et de l'environnement [31]. Cette technique combine les capacités de désorption et d'ionisation par l'électro-nébulisation. Elle consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un jet de gouttelettes chargées. La Figure 1-2 présente un schéma d'une source DESI.

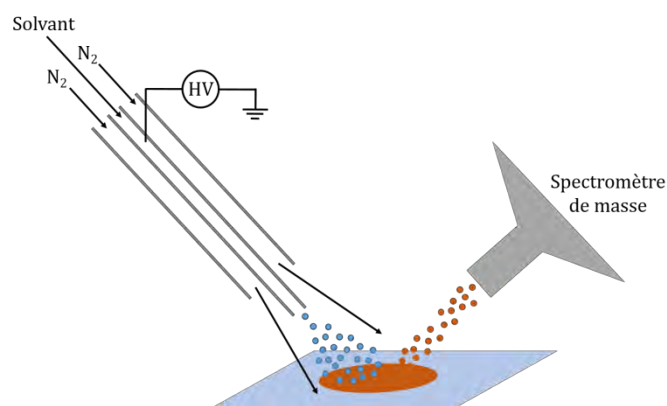


Figure 1-2 : schéma d'une source DESI.

Un solvant est injecté dans un capillaire auquel est appliquée une différence de potentiel (quelques kV). A la sortie de la source, les charges s'accumulent à la surface du liquide. Un cône de Taylor se forme sous l'action conjuguée des charges accumulées et du champ électrique. Il s'allonge et finit par se séparer en fines gouttelettes. Le gaz de nébulisation (N_2 sur le schéma), injecté à près de 10^6 Pa, favorise la formation de microgouttes. Le jet formé de ces microgouttes est dirigé sur l'échantillon. Les molécules de l'analyte sont alors désorbées et ionisées par ce jet. Ces mécanismes ont été rapidement décrits dans la partie I-2-1 de ce chapitre. Les ions de l'analyte en phase gazeuse sont ensuite analysés par le spectromètre de masse. La source DESI peut être utilisée en mode positif ou négatif.

Source d'ionisation ambiante par électro-nébulisation sonore (EASI)

La source EASI permet une alternative à la source DESI. Elle repose sur la même méthode de désorption et d'ionisation, hormis que les gouttelettes sont générées par nébulisation supersonique [32], [33]. Elle est plus simple à mettre en œuvre puisqu'elle ne nécessite pas d'alimentation haute tension. Les gouttelettes chargées et les ions formés sont moins énergétiques que ceux créés par DESI et par conséquent l'ionisation est plus douce.

Source de désorption et d'ionisation par électro-nébulisation assistée par laser (ELDI)

Dans le cas de la source ELDI, la désorption est assurée par un laser d'azote pulsé [16], [34] dont le faisceau est dirigé vers la surface de l'échantillon. L'électro-nébuliseur est placé à l'horizontale au-dessus de l'échantillon et ionise les molécules d'analyte neutres, préalablement désorbées par le laser. L'utilisation d'un laser pour la désorption permet une meilleure résolution spatiale et ainsi un meilleur contrôle de l'analyse.

Source de désorption thermique et d'ionisation par électro-nébulisation (TD-ESI)

Pour les sources TD-ESI, le dispositif est composé d'une source de désorption thermique. Elle est placée à 90° de la source d'électro nébulisation et en aval de la sortie du jet. L'échantillon est inséré dans la source thermique à l'aide d'une sonde de

prélèvement contenant l'échantillon [13] ou bien inséré à proximité directe de la source [35]. Par désorption, les molécules de l'analyte se retrouvent dans le jet de gouttelettes formé par l'électro-nébuliseur.

I-2-2-2 Sources basées sur un plasma

Analyse directe en temps réel (DART):

DART est la première méthode d'analyse dans les conditions ambiantes basée sur une décharge dans un gaz, elle a été introduite en 2005 par Cody et al.[5]. La sortie de la source DART peut être directement placée face à l'entrée du spectromètre de masse. Le flux de particules peut également être orienté vers l'échantillon en surface puis réfléchi vers le MS. Depuis son développement, la source DART a été utilisée dans de nombreux domaines d'analyse : pharmaceutique [36], alimentaire [37], [38], sécurité et sciences légales [39], [40], environnementale [41] et bioanalyse [19]. Le schéma d'une source DART est représenté sur la Figure 1-3.

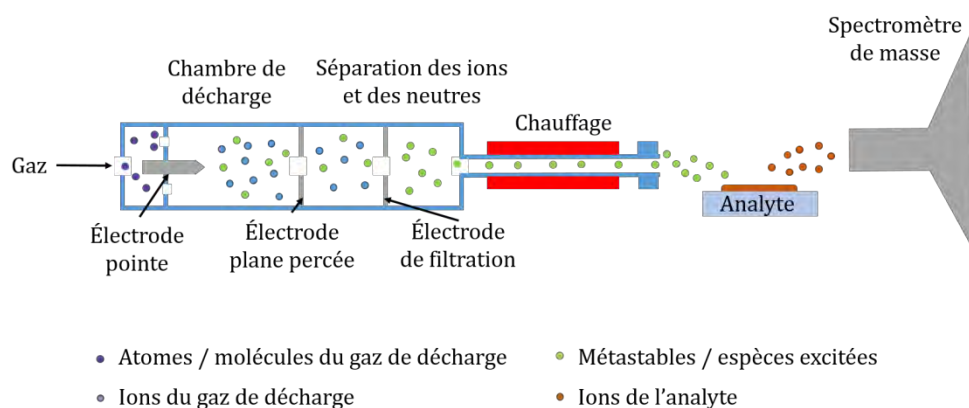


Figure 1-3 : schéma d'une source DART.

La source se compose de plusieurs chambres. Le gaz (généralement de l'azote ou de l'hélium) est introduit à l'arrière du dispositif. Dans la chambre de décharge, une tension DC (plusieurs kilovolts) est appliquée entre les deux électrodes au contact du gaz. La décharge génère des espèces excitées neutres, des radicaux, des ions et des électrons. Cette décharge fonctionne dans un régime intermédiaire, entre corona et luminescent. Dans la chambre suivante, une ou plusieurs électrodes permettent la filtration des ions du flux de gaz en appliquant une tension constante sur ces électrodes comprise entre 100 et 250 V. Selon les espèces que l'on cherche à limiter, le potentiel appliqué sera positif pour détecter les ions positifs ou négatif pour les ions négatifs. Le flux de gaz, qui contient alors principalement des espèces excitées neutres, peut ensuite être chauffé afin de faciliter la désorption thermique de l'analyte et ainsi augmenter la sensibilité de la mesure. La température typique des sources DART est comprise entre 50 et 500°. Il est supposé que les métastables d'hélium ou d'azote moléculaire, présents dans le gaz à

la sortie de la source, jouent un rôle important dans la succession de réactions permettant l'ionisation chimique de l'analyte. Ceux-ci réagissent avec les espèces de l'air, créant ainsi des ions réactifs parmi lesquels des clusters d'eau. Ce sont ces derniers qui sont supposés être majoritairement responsables de l'ionisation de l'analyte par protonation des molécules. Cependant d'autres processus peuvent intervenir comme le transfert de charge des ions de l'air ou l'ionisation Penning par les métastables, par exemple d'hélium [22].

Le processus de désorption apparaît majoritairement thermique [5], [42], [43], la température du gaz à la sortie de la source est induite par la décharge elle-même ou bien un système de chauffage externe peut être utilisé pour augmenter la température du support de l'analyte. Cependant, à des températures trop élevées, le risque de fragmentation augmente [38]. A titre de comparaison une source ESI apparaît comme plus douce qu'une source DART [43].

Source afterglow à pression atmosphérique (Flowing Atmospheric Pressure Afterglow - FAPA)

La source FAPA, introduite en 2008 par Andrade et al. [44], appartient à la famille des sources plasma à pression atmosphérique. Cette source fonctionne dans un régime luminescent qui peut atteindre un régime d'arc. Le gaz utilisé est l'hélium. Contrairement à la source DART, les espèces créées sont directement dirigées vers l'échantillon sans passer par des chambres de filtrage ou de chauffage. Les sources FAPA peuvent être utilisées pour l'analyse d'échantillons dans les domaines pharmaceutiques [45], alimentaires [45], [46], la sécurité intérieure et les sciences légales [22], [47], ou encore l'environnement [48]. Le schéma de la source est présenté sur la Figure 1-4.

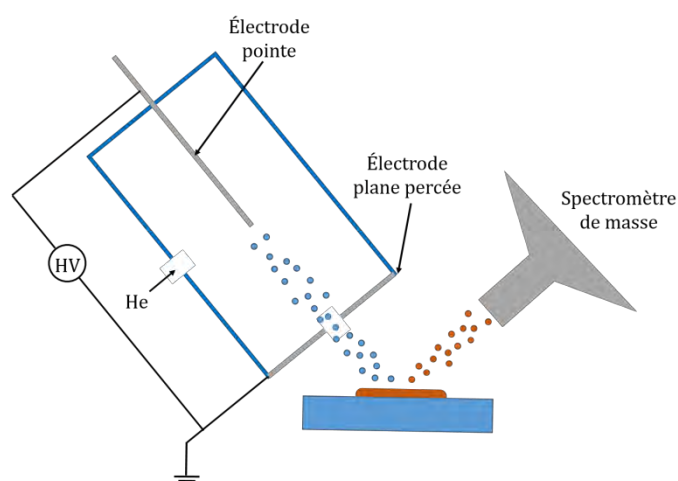


Figure 1-4 : schéma d'une source FAPA.

Le gaz (hélium) est injecté dans la chambre de décharge. Une tension continue est appliquée entre une électrode pointe et une électrode plane percée et placée en sortie du dispositif, celle-ci est typiquement de quelques centaines de volts. Le potentiel est appliqué sur l'électrode pointe et l'électrode plane est reliée à la masse. La décharge initiée entre les électrodes génère des ions et des espèces excitées neutres de l'hélium (He_2^+ , He_2 , He^M). Ces espèces vont être portées par le flux de gaz à l'extérieur du dispositif formant une afterglow à la sortie de l'électrode plane. A la sortie de la source, la température du gaz est élevée, près de 200° [44], ce qui va permettre la désorption thermique des analytes. A l'instar de la technique DART, des processus de désorption chimique peuvent également intervenir bien que ceux-ci soient difficiles à détecter par rapport aux mécanismes thermiques. Les processus d'ionisation sont également associés à des mécanismes semblables à ceux intervenant dans les sources DART. Dans l'afterglow, les espèces de l'hélium réagissent avec les espèces de l'air créant des ions réactifs parmi lesquels des clusters d'eau qui pourront à leur tour ioniser l'analyte en phase gazeuse par protonation avec les clusters d'eau, par transfert de charges avec les ions de l'air (N_2^+ , O_2^+ , NO^+) et par ionisation Penning par les métastables d'hélium [22].

Décharges à barrières diélectriques (DBD)

Dans cette partie sont présentées les sources plasma réalisées à partir de décharges à barrières diélectriques. Alimentées par une tension alternative, elles génèrent un jet de plasma à l'air libre. La première source DBD fut introduite en 2007 par Na et al. [49] et reçu le nom de DBDI (ionisation par décharges à barrières diélectriques). Il s'agit d'une configuration pointe-plan. Un schéma de cette source est présenté sur la Figure 1-5.

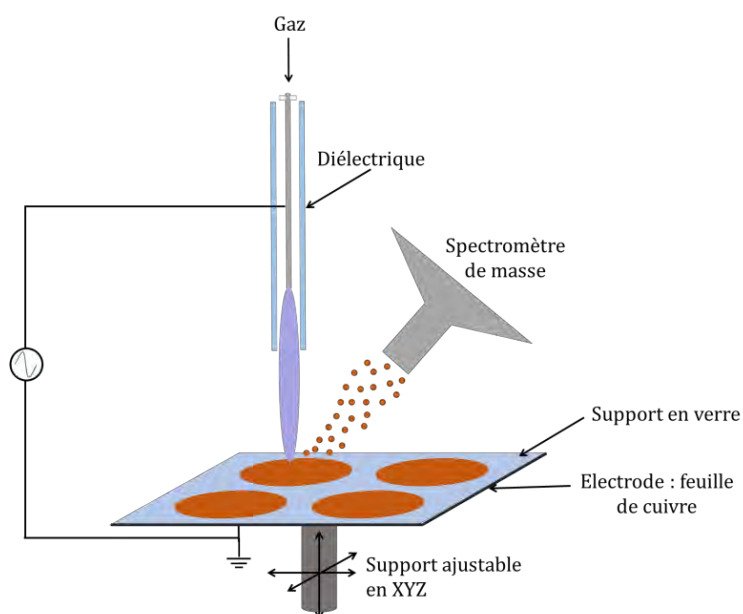


Figure 1-5 : schéma d'une source DBDI.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

La décharge se forme entre l'électrode pointe dans le tube diélectrique et l'électrode plane (feuille de cuivre) placée sous le support diélectrique des échantillons. Le support en verre, sur lequel reposent les échantillons, joue alors le rôle de barrière diélectrique. Plusieurs échantillons sont déposés sur le support. Un dispositif ajustable XYZ permet de positionner le jet selon la position de l'échantillon à analyser.

En 2008, Harper et al. ont développé une seconde configuration de DBD nommée LTP (plasma basse température) [50]. Le schéma est présenté sur la Figure 1-6. L'électrode de tension entoure le tube diélectrique et l'électrode reliée à la masse est l'électrode interne. Il s'agit également d'une décharge à simple barrière diélectrique. Le plasma est initié dans le diélectrique et un jet de plasma est formé à la sortie du dispositif. L'échantillon est placé au contact du jet ou à proximité directe. La plupart des sources de la littérature sont de type LTP. Elles ont été utilisées dans le cadre d'applications comme l'alimentaire [12], [51], l'analyse d'objet d'art [52], ou encore la sécurité [14], [15].

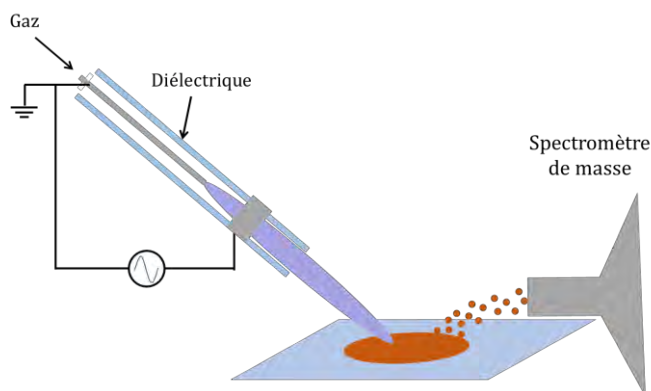


Figure 1-6 : schéma d'une source LTP.

Au contact de l'échantillon les températures mesurées avec une source LTP sont faibles (environ 30°), ce qui minimise les dommages thermiques ainsi que la fragmentation de l'échantillon et s'avère très utile lors de l'analyse d'échantillons sensibles [52]. Mais cette température n'est pas suffisante pour assurer la désorption thermique d'échantillons faiblement volatils. Il est possible que la désorption chimique joue également un rôle même si celui-ci n'a pas été démontré. La plupart des articles publiés font état d'une source de chauffage externe à une température de 100 à 150° [12], [15], [53], [54], pour laquelle la sensibilité des mesures est maximisée. La nécessité de cet apport externe implique que les processus de désorption uniquement dus au jet de plasma ne sont pas suffisants. D'autres mécanismes peuvent également être mis en place pour favoriser la désorption, Franzke et al. utilisent un laser pour désorber l'analyte avant de l'ioniser avec un jet de plasma [55].

L'ionisation de l'analyte est chimique et des réactions chimiques se produisent en cascade. Les espèces créées dans le plasma réagissent avec les espèces de l'air et génèrent

des ions positifs et négatifs. Des processus d'ionisation vont ensuite se produire entre ces espèces et les molécules d'analyte sous forme gazeuse. Ces mécanismes sont majoritairement associés à la protonation par les agrégats d'eau pour les éléments ayant une affinité protonique plus élevée que ceux-ci, mais également associés à des transferts de charge par les ions créés dans l'air et à l'ionisation Penning par les métastables d'hélium [55], [56]. Ce type de source fragmente peu, il s'agit d'une source douce [42], [55].

D'autres configurations sont possibles afin d'obtenir un jet de plasma à pression atmosphérique [42]. Ces différentes configurations seront abordées dans la partie plasma de ce chapitre. Notre source, quant à elle, dispose d'une configuration avec une double barrière diélectriques. Nous aurons recours à différents diagnostics afin de déterminer quelles espèces sont mises en jeu par notre dispositif et si nous pouvons confirmer les mécanismes observés dans la littérature.

II – PLASMAS

Les plasmas représentent le 4^{ème} état de la matière, les trois autres étant les états solide, liquide et gazeux. Leur découverte n'est pas très ancienne. Irving Langmuir, décrivant un gaz ionisé, le nomma plasma en 1928, par analogie entre la façon dont les plasmas sanguins transportent les globules rouges et blancs et la façon dont un fluide subissant un champ électrique transporte des ions et des électrons. Ils sont très présents dans l'univers puisqu'ils représentent 99 % de la matière visible. Bien que moins présents sur Terre, ils ont été observés de tout temps sous la forme de phénomènes naturels, comme les feux de Saint Elme aperçus sur les mâts des bateaux, les éclairs, les boules de foudre ou encore les aurores boréales.

A l'instar de la transition entre l'état solide et liquide, le plasma est généré à partir d'un gaz auquel de l'énergie est fournie (électrique, magnétique, thermique, radiative) dans le but de l'ioniser. Les plasmas sont des gaz constitués de particules chargées, ions et électrons mais également radicaux et espèces excitées. Ils peuvent être distingués en fonction de leur degré d'ionisation δ . Il s'agit du rapport de la densité électronique (n_e) sur la densité totale des électrons et des neutres (notée n_n) :

$$\delta = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

La valeur du degré d'ionisation peut varier depuis des valeurs aussi faibles que 10^{-10} dans le cas des plasmas de décharge de faible intensité à 1 pour les plasmas stellaires. Les plasmas peuvent être classés en deux domaines selon leur degré d'ionisation : les gaz fortement ionisés (aussi appelés plasmas chauds) pour un δ supérieur à 10^{-4} et les gaz faiblement ionisés (ou plasmas froids) avec un δ inférieur à 10^{-4} . Parmi les plasmas froids, deux catégories se distinguent : les plasmas thermiques et les plasmas hors

équilibre. Les plasmas thermiques sont à l'équilibre thermodynamique, la température des électrons est équivalente à celle des ions et celle du gaz ($T_e \approx T_i \approx T_g$). Leur température peut atteindre 10^4 K. Les plasmas hors équilibre thermodynamique ont quant à eux une température électronique supérieure à celle des ions et du gaz ($T_e \gg T_i \approx T_g$). Ils sont à une température proche de la température ambiante. Dans ce travail, le plasma étudié appartient à la catégorie des plasmas hors équilibre.

II-1 GENERALITES SUR LES PLASMAS FROIDS

II-1-1 Introduction

Les plasmas froids sont créés par décharge électrique en appliquant un champ électrique à un gaz. Sur l'exemple présenté sur la Figure 1-7, deux électrodes planes sont placées face à face. Elles sont espacées d'une distance d et une différence de potentiel V est appliquée entre les électrodes. Cette configuration induit un champ électrique E , supposé uniforme, défini comme : $E = \frac{V}{d}$

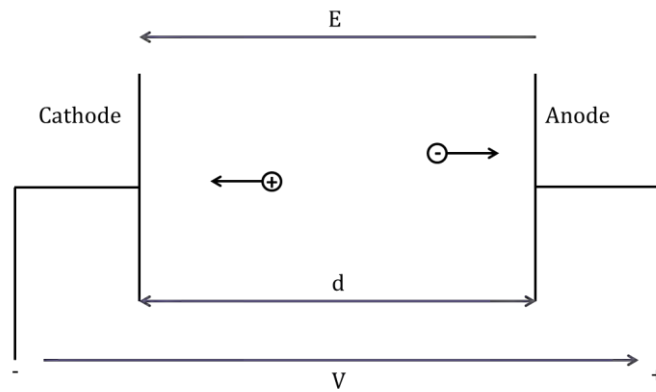


Figure 1-7 : schéma d'un dispositif de décharge.

Les électrons germes présents dans le gaz vont être accélérés par le champ électrique. S'ils rencontrent une espèce neutre au cours d'une collision et qu'ils disposent de l'énergie suffisante, le neutre est ionisé et un nouvel électron est obtenu, électron qui est à son tour accéléré par le champ, pouvant ainsi entraîner d'autres ionisations. Les électrons germes peuvent être naturellement présents du fait du rayonnement cosmique par exemple ou bien créés artificiellement par une source extérieure. Si une tension suffisamment élevée est appliquée, le gaz passe de non conducteur à conducteur. Ce phénomène se nomme claquage et la valeur seuil permettant de l'atteindre est nommée tension de claquage. La tension de claquage correspond à la tension limite au-delà de laquelle une décharge sera auto-entretenu c'est-à-dire pour laquelle la décharge pourra se maintenir tant que le champ extérieur sera appliqué et sans l'ajout d'électrons par une source extérieure. Selon le type de claquage, sa durée peut être de 10^{-9} s à plusieurs secondes. Cette durée est généralement comprise entre 10^{-8} et 10^{-4} s.

II-1-2 Courbes de Paschen et régimes de décharge

La loi de Paschen définit la tension de claquage, pour un gaz donné, en fonction du produit de la pression et de la distance séparant les électrodes ($p \times d$). Elle a été déterminée de façon empirique. Les courbes de Paschen de différents gaz sont représentées sur la Figure 1-8.

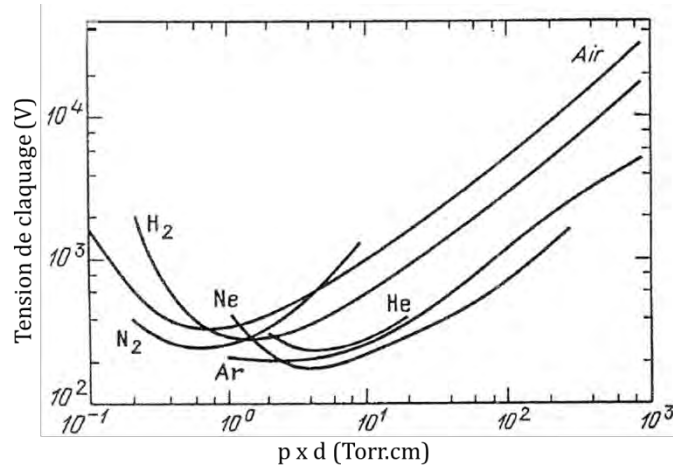


Figure 1-8 : courbes de Paschen, la tension de claquage est tracée selon le produit ($p \times d$) pour différents gaz [58] p.134.

Chacune de ces courbes présente un minimum de tension pour une valeur optimale du produit ($p \times d$) dépendante du gaz. Au-dessous de cette valeur, c'est-à-dire à une pression ou une distance inter-électrode plus faible, le nombre de collisions diminue, soit du fait de l'augmentation du libre parcours moyen des électrons, soit parce que l'avalanche électronique ne pourra pas se développer (l'avalanche est définie dans la partie suivante). A l'inverse, pour des produits ($p \times d$) supérieurs à cette valeur, soit la pression a augmenté et le nombre de collisions également dans ce cas les électrons n'accumulent plus une énergie suffisante pour ioniser efficacement, soit c'est la distance qui a augmentée et les espèces chargées ne parviennent plus aux électrodes. Ces deux cas sont défavorables à l'établissement d'une décharge et nécessitent l'augmentation de la tension appliquée et donc du champ, afin d'augmenter le nombre de collisions à faible produit ($p \times d$), ou de fournir plus d'énergie aux électrons, à hauts produits ($p \times d$).

En fonction du produit ($p \times d$), trois types de claquage existent. Pour des valeurs faibles du produit ($p \times d$) le claquage est de type pseudo Spark, à proximité de la valeur minimale de la courbe de Paschen il est de type Townsend et à fort produit ($p \times d$) de type Streamer. A pression atmosphérique, les décharges s'initient majoritairement par claquage de type streamer. Le critère défini par Raether stipule que pour un produit ($p \times d$) supérieur à 1000 Torr.cm le claquage est de type streamer et pour une valeur inférieure il est de type Townsend [59]. Cependant dans le cas de gaz rares, où les métastables participent à la création d'électrons libres par le biais d'ionisation Penning, le produit ($p \times d$) associé à la transition d'un claquage à l'autre peut changer. Dans ce

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

travail, le produit ($p \times d$) associé à notre décharge est de l'ordre de 10^3 Torr.cm, elle se trouve entre les claquages de types Streamer et Townsend.

Les courbes caractéristiques courant-tension permettent de définir le régime dans lequel la décharge se trouve. Ces caractéristiques électriques dépendent du gaz, de sa pression et de la distance inter-électrode. Cependant leurs allures sont universelles. Les courbes caractéristiques courant-tension pour des décharges à hautes et basses pressions sont illustrées sur la Figure 1-9.

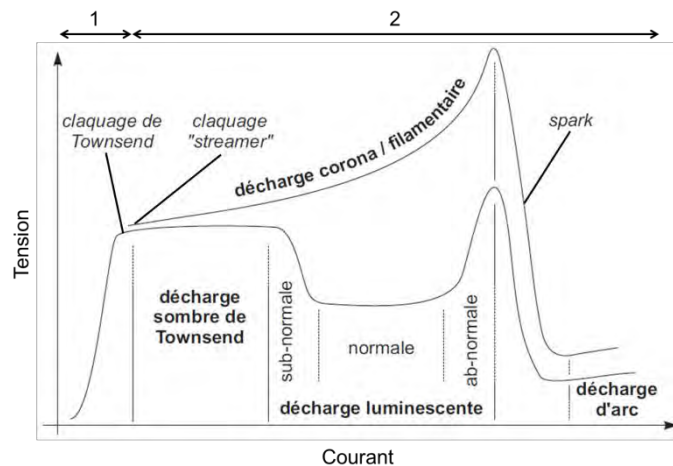


Figure 1-9 : caractéristiques courant tension pour deux types de décharge : la courbe du haut correspond aux décharges à hautes pressions et celle du bas à celles à basses pressions ; la région 1 correspond à une décharge non auto-entretenu et la 2 à une décharge auto-entretenu [60].

A basse pression ou du moins pour un produit ($p \times d$) inférieur à 1000 Torr.cm, il existe trois types de décharge : la décharge sombre de Townsend, caractérisée par un faible courant (environ 10^{-8} A) et une faible luminosité, la décharge lumineuse qui apparaît avec l'augmentation du courant (environ 10^{-2} A) caractérisée par une émission élevée dans le visible et l'ultraviolet, et enfin la décharge d'arc caractérisée par un courant élevé, (supérieur à 10^2 A) et une tension basse. A haute pression, pour un produit ($p \times d$) supérieur à 1000 Torr.cm, deux régimes distincts apparaissent : le régime filamentaire (ou corona) à un faible courant et le régime d'arc lorsque le courant devient élevé et que la tension diminue.

A haute comme à basse pression, l'arc est une décharge basse tension et fort courant. Des phénomènes thermiques apparaissent, le gaz et les électrodes chauffent. Des électrons peuvent être émis par la cathode par effet thermo-ionique. En chauffant, le plasma tend à atteindre l'équilibre thermodynamique [61]. S'il y a passage à l'arc, le plasma devient très destructeur. Dans ce travail cet effet n'est bien entendu pas recherché.

II-1-3 Les différents claquages

II-1-3-1 Claquage townsend

Pour des produits ($p \times d$) inférieurs à 1000 Torr.cm, le claquage est de type Townsend. Il se produit en deux étapes. Si nous reprenons le schéma de la Figure 1-7, nous avons dit précédemment que les électrons germes présents dans le plasma sont accélérés par le champ électrique. Ils accumulent de l'énergie, si cette énergie est suffisamment élevée, ils peuvent ioniser des espèces neutres du gaz en leur arrachant un électron au cours d'une collision. Les électrons arrachés sont à leur tour accélérés par le champ et, après avoir acquis suffisamment d'énergie cinétique, ils peuvent également engendrer des collisions ionisantes. Ces réactions se produisent en chaîne et forment une avalanche électronique ou multiplication électronique définie comme :

$$M = e^{\alpha d}$$

avec α (cm^{-1}) le premier coefficient de Townsend, il s'agit du nombre d'ionisations qu'effectue un électron sur un parcours d'un centimètre, et d la distance inter-électrodes. L'avalanche électronique est illustrée sur la Figure 1-10 (a). A la fin de l'avalanche (à l'anode) $e^{\alpha d} - 1$ électrons ont été créés par l'avalanche.

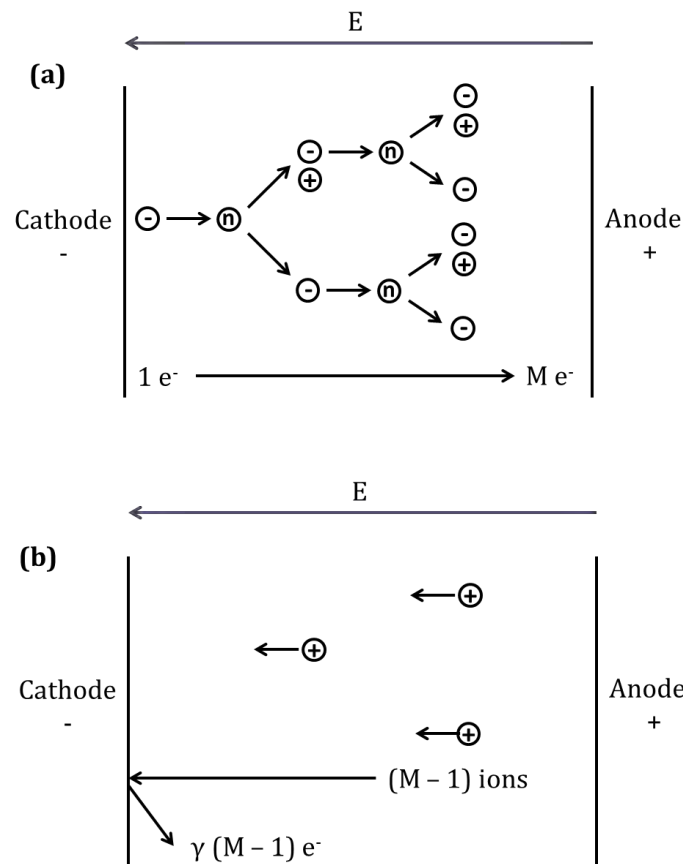


Figure 1-10 : claquage de type Townsend : (a) avalanche électronique et (b) l'émission secondaire cathodique.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

La seconde étape concerne le retour des ions, créés lors de l'avalanche primaire, à la cathode. Lors de l'impact des ions avec la cathode, des électrons sont extraits. Il s'agit du processus d'émission secondaire noté γ , il est illustré sur la Figure 1-10 (b). Pour que le claquage se produise dans un gaz, il faut que la décharge soit auto entretenue, autrement dit que chaque électron émis par la cathode soit remplacé par un nouvel électron lors du retour des ions à la cathode. Ce qui signifie que les $(M - 1)$ ions, issus de l'avalanche électronique créée à partir de l'électron initial, produisent un électron à leur arrivée à la cathode. Le coefficient d'émission secondaire doit remplir la condition :

$$\gamma(M - 1) = 1$$

Dans un claquage de Townsend, la génération des électrons vient de l'ionisation en volume (avalanche primaire) mais également de l'émission secondaire à la cathode. Celle-ci est primordiale pour que la décharge remplisse la condition d'auto entretien. Le claquage de Townsend est relativement long car il nécessite que les ions reviennent à la cathode pour recréer des électrons.

II-1-3-2 Claquage streamer

Le claquage de type streamer se produit pour un $(p \times d)$ grand. Il est plus rapide que le claquage de type Townsend car contrairement à ce dernier, une seule avalanche suffit pour que le plasma se forme, il ne nécessite pas que les ions formés atteignent la cathode. La formation de l'avalanche électronique s'initie de la même façon que pour la décharge de Townsend, cependant la multiplication va atteindre une valeur critique de 10^8 , nommé critère de Meek [62]. La densité de particules chargées créées est alors suffisamment importante pour induire un champ de charge d'espace du même ordre de grandeur que le champ appliqué, ce qui va perturber l'évolution normale de l'avalanche. Le critère de Meek définit la valeur pour laquelle la transition de l'avalanche au streamer se produit.

L'avalanche primaire

L'avalanche primaire constitue la première étape du claquage de type streamer, elle est schématisée sur la Figure 1-11. Les électrons se multiplient rapidement au travers de collisions ionisantes avec les neutres. La mobilité électronique étant bien supérieure à celles des ions, ceux-ci constituent la tête de l'avalanche et forment une charge d'espace négative ; les ions se trouvant à l'arrière forment une charge d'espace positive. La différence entre ces deux charges d'espace induit un champ électrique E' . Lorsque le critère de Meek est atteint, c'est-à-dire lorsque l'avalanche électronique atteint une valeur de 10^8 , le champ de charge d'espace devient du même ordre de grandeur que le champ externe E_0 , ce qui provoque la déformation du champ total à la tête de l'avalanche. L'amplification locale du champ accélère les électrons de tête se dirigeant vers l'anode.

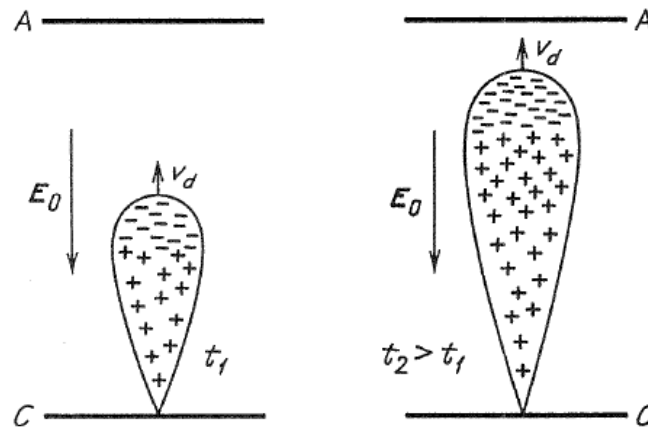


Figure 1-11 : schéma de l'avalanche primaire [58].

Les streamers

Un streamer est un canal faiblement ionisé formé à partir de l'avalanche primaire dans un champ électrique suffisamment élevé. En fonction de la position de l'avalanche lorsqu'elle atteindra le critère de Meek, différents streamers seront observés. Si le critère de Meek est atteint lorsque l'avalanche rejoint l'anode (pour une distance inter-électrodes faible), les électrons sont absorbés laissant seuls les ions positifs. Un streamer positif s'initie alors à l'anode et se propage vers la cathode. A l'inverse, si la densité électronique dépasse la valeur critique alors que l'avalanche est encore proche de la cathode, un streamer négatif, se dirigeant vers l'anode, est initié. Enfin, dans le cas où le critère de Meek est atteint dans l'espace inter-électrodes, deux streamers s'initient, chacun se dirigeant vers une des électrodes [58].

Le streamer positif ou dirigé vers la cathode

La Figure 1-12 illustre la propagation du streamer positif, les avalanches secondaires sont représentées se déplaçant vers la tête du streamer. Lorsque la densité électronique de 10^8 est atteinte en même temps que l'avalanche primaire rejoint l'anode, les électrons sont absorbés par l'électrode et laissent une charge d'espace positive à proximité de l'anode, qui forme la tête du streamer en devenir. Le streamer est initié par des avalanches secondaires qui se produisent à proximité des charges positives formant la tête du streamer. Les ions positifs (ainsi que d'autres espèces excitées par les électrons lors de l'avalanche primaire) peuvent se désexciter radiativement. Si le photon émis possède une énergie suffisante il peut ioniser un neutre créant ainsi une paire électron-ion. Pour que le processus de photo-ionisation soit possible, il faut que l'espèce radiative émettrice du photon soit excitée à une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule à laquelle est arrachée l'électron. C'est par exemple le cas de l'azote excité avec l'oxygène. Les électrons germes ainsi créés sont accélérés par le champ en direction de la tête du streamer et sont à l'origine d'avalanches secondaires qui laissent derrière elles des ions positifs. Lorsque les avalanches secondaires atteignent la tête du streamer, ils

se mélangent à la tête du streamer qui devient neutre, formant ainsi le plasma. Les ions laissés à l'arrière des avalanches secondaires, et immobiles par rapport aux électrons (du fait de leur mobilité plus faible), forment alors la nouvelle tête du streamer. Celle-ci va à son tour donner naissance à des avalanches secondaires par photo-ionisation, et le streamer va continuer sa propagation. Dans ce cas, le front d'ionisation se déplace dans le sens opposé des électrons. Le streamer se propage sans déplacement de matière.

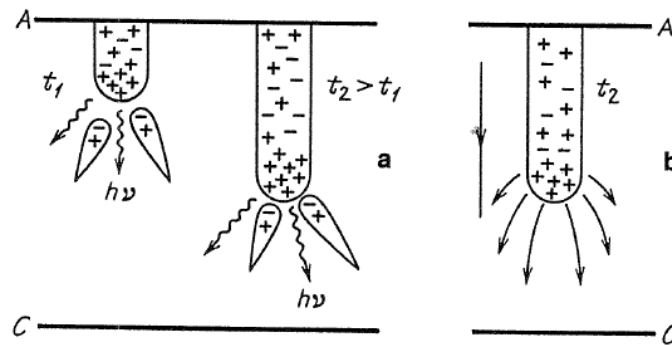


Figure 1-12 : (a) streamer positif à deux temps consécutifs. Les flèches ondulées représentent les photons responsables de la photo-ionisation qui donnera naissance aux avalanches secondaires. (b) Lignes de champ à proximité de la tête du streamer, elles correspondent au champ total [58].

Le streamer négatif ou dirigé vers l'anode

Si la densité critique d'électrons de 10^8 est atteinte à proximité de la cathode, un streamer négatif s'initie. Il se dirige de la cathode vers l'anode. Sa propagation diffère du streamer positif, les électrons se déplaçant dans la même direction que la tête du streamer. Le champ créé par la charge d'espace au niveau de la tête s'ajoute au champ externe, les électrons à la tête du streamer accélèrent sous l'action de ce fort champ total. Alors que les électrons situés dans le canal (dans un champ faible) forment un plasma quasi neutre avec les ions. Contrairement au streamer positif la photo-ionisation n'est pas obligatoire pour que le streamer négatif se propage, cependant celle-ci peut participer. Dans ce cas, les ions créés lors des avalanches secondaires sont rapidement rejoints par le streamer et forment, avec les électrons de la tête, un plasma quasi neutre, alors que les électrons des avalanches secondaires constituent la nouvelle tête du streamer. Lors de la propagation du streamer négatif, le front d'ionisation se déplace dans le même sens que les électrons. Le streamer se propage avec un déplacement de matière.

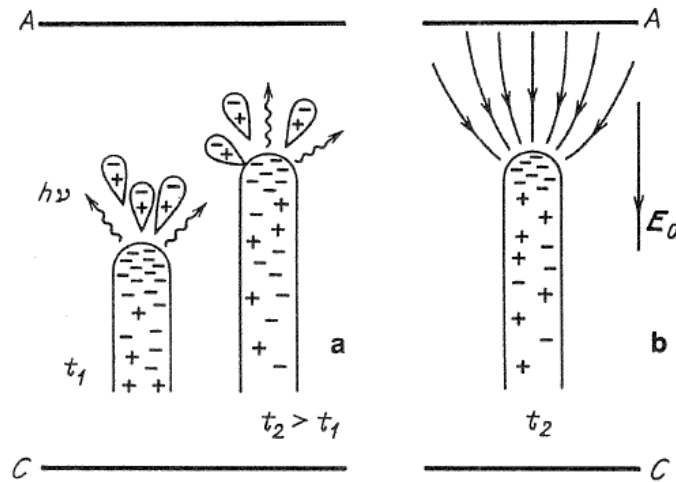


Figure 1-13 : (a) streamer négatif à deux temps consécutifs. Les flèches ondulées représentent les photons émis par la tête du streamer. (b) Lignes de champ à proximité de la tête du streamer, elles correspondent au champ total [58].

Fin du streamer et formation d'un filament ou d'un arc

La fin du streamer se produit lorsque celui-ci a rejoint l'électrode vers laquelle il se dirigeait. Les deux électrodes sont alors reliées par un canal faiblement ionisé. S'il se maintient, le degré d'ionisation augmente, le courant augmente, le gaz chauffe et il y a un risque de passage à l'arc. Lorsque cela se produit, le plasma passe à l'équilibre thermodynamique, il atteint des températures de 10^4 K et devient relativement destructeur. Si le passage à l'arc ne se produit pas, ce canal est nommé filament.

II-1-4 Les décharges à barrières diélectriques

Dans ce travail, nous cherchons à développer une source plasma avec pour objectif l'analyse dans les conditions ambiantes. La formation d'un arc doit être évitée car il risquerait d'endommager les échantillons. Afin d'empêcher le passage à l'arc, il faut arrêter la décharge avant que le gaz ne chauffe. Différentes solutions sont possibles comme les décharges nano impulsionsnelles. Dans ce cas, la durée de la décharge est trop courte pour que le gaz ait le temps de chauffer. Les décharges couronnes sont un autre moyen d'endiguer le passage à l'arc, il existe de nombreuses configurations, elles se composent toutes de deux électrodes fortement dissymétriques, une électrode de faible rayon de courbure, à laquelle la tension est appliquée (positive ou négative selon l'espèce que l'on cherche à créer) et une électrode de plus grande dimension reliée à la masse. Les charges sont créées à proximité de l'électrode où le champ est élevé. L'ionisation ne se produit pas dans le reste du dispositif qui consiste uniquement en une zone non neutre dans laquelle les ions sont transportés. Une autre solution consiste à recouvrir une des électrodes par un diélectrique, voire les deux électrodes. Cette configuration se nomme décharge à barrières diélectriques (DBD). La capacité du diélectrique limite le courant dans la décharge et permet de conserver un plasma hors équilibre dans les conditions atmosphériques, à fort produit ($p \times d$). Le schéma d'un

dispositif à double barrières diélectriques est présenté sur la Figure 1-14. Dans ce cas, lorsque les streamers positifs ou négatifs, atteignent respectivement la cathode ou l'anode, la charge d'espace respectivement positive ou négative se dépose à la surface du diélectrique et s'étale le long de la surface. La présence de ces charges induit un champ de sens opposé au champ externe. Lorsque ceux-ci deviennent du même ordre de grandeur, le plasma s'éteint. Les DBD doivent être alimentées par un signal alternatif (sinusoïdal, carré, impulsionnel), ce qui permet de libérer les charges accumulées à chaque changement d'alternance. Lors du changement d'alternance, ces charges facilitent l'initiation de la décharge dans le sens opposé.

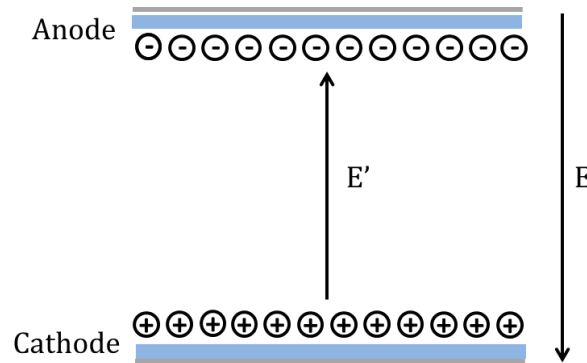


Figure 1-14 : schéma d'une DBD à double barrières diélectriques.

II-2 LES JETS DE PLASMA A PRESSION ATMOSPHERIQUE

Les jets de plasma à pression atmosphérique, également nommés plumes de plasma, sont issus de sources récentes dans l'histoire des plasmas. Il s'agit de plasmas froids ayant la capacité de s'étendre de quelques millimètres à plusieurs centimètres directement à l'air libre. Dans le cadre d'applications, cette faculté permet de mettre le plasma directement au contact ou à proximité directe de l'objet de l'étude. De plus, en interagissant dans l'air ambiant, les jets créent de nombreuses espèces réactives mettant en place un milieu chimiquement riche dans et autour de la plume. Au début de ce chapitre, nous avons vu que les jets de plasma sont étudiés en tant que source d'ionisation pour l'analyse par spectrométrie de masse dans les conditions ambiantes depuis 2007 [49], mais du fait de leurs capacités particulières ils font également l'objet d'études dans une large variété de domaines de recherche tels que la biomédecine [63]–[65], la synthèse de nanomatériaux [66], [67], la modification de surface [68], le dépôt de couches minces [69].

Le premier jet de plasma de la littérature est introduit par Koinuma et al. en 1992 [70]. Il s'agit d'un tube de quartz avec une électrode interne alimentée en radiofréquence (RF) et une électrode externe reliée à la masse. Le gaz de décharge est alors un mélange composé majoritairement d'hélium, et utilisé pour la gravure du silicium. C'est au cours des années 2000, que l'attention portée sur les jets de plasma a augmenté avec l'apparition de nouvelles configurations et une diversification des domaines d'application.

II-2-1 Différentes configurations

La plupart des jets de plasma sont alimentés par un gaz rare (He, Ar, Ne) auquel peuvent être ajoutées de petites quantités d'autres gaz comme l'oxygène ou l'azote afin de favoriser certaines réactions et la création de certaines espèces [71], [72]. Ces jets peuvent être distingués en trois catégories, les décharges sans diélectrique [73], [74], les décharges à une seule électrode [75], [76], et les décharges à barrières diélectriques (DBD). Nous porterons un intérêt particulier à ces dernières sachant que notre configuration de source fait partie de cette famille.

Les sources de jets de plasma à décharges à barrières diélectriques peuvent se regrouper en deux catégories. La Figure 1-15 présente la première catégorie, dans ce cas, aucune électrode n'est au contact du gaz.

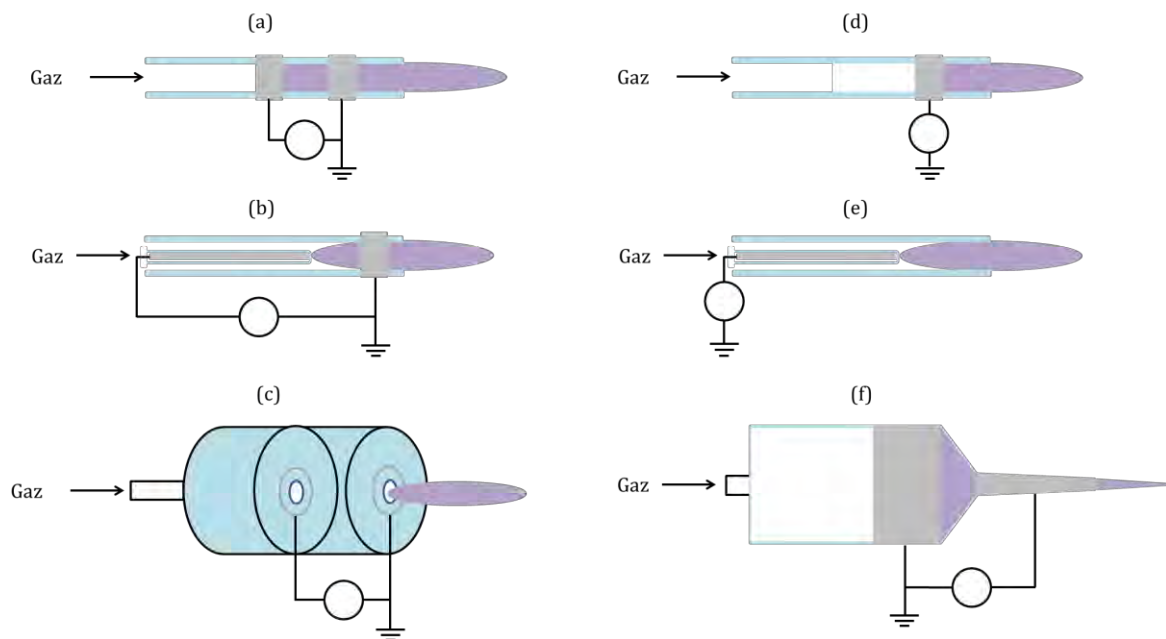


Figure 1-15 : schémas de sources DBD pour générer un jet de plasma ; les électrodes sont représentées en gris, le diélectrique en bleu et la plume en violet.

Ces configurations présentent une température de gaz proche de la température ambiante et elles ne passent jamais à l'arc comme il n'y a pas de contact entre le gaz et les électrodes et ce, même si une cible conductrice est placée face à la source. La géométrie (a) consiste en deux électrodes entourées autour d'un tube diélectrique dans lequel est injecté le gaz de décharge, elle a été utilisée en premier par Teschke et al. en 2005 [77]. D'autres groupes de recherche ont également adopté cette géométrie soit en reliant l'électrode avant à la masse (comme sur le schéma) [78], [79], soit au contraire en reliant l'électrode avant à la tension [80]–[82]. Une autre possibilité, illustrée en (b), consiste à remplacer l'électrode de haute tension externe par une électrode pointe interne recouverte d'un tube diélectrique [83]. Dans ce cas le champ électrique le long de la plume est plus important ce qui permet d'obtenir une plume plus longue. Certains

groupes ont choisi de supprimer une électrode, obtenant ainsi les configurations des figures (d) [84], [85] et (e) [86] correspondant respectivement aux géométries (a) et (b) auxquelles l'électrode de masse a été retirée. Cela entraîne une décharge dans le diélectrique moins intense et des plumes moins longues. Cependant cela met en évidence que le mécanisme de formation du jet ne résulte pas uniquement de la décharge se produisant dans le diélectrique entre deux électrodes. La configuration (c) diffère des précédentes, elle a été développée par Laroussi et al. en 2005 [87]. Elle consiste en deux disques de diélectrique percés et placés dans un réacteur cylindrique. Les électrodes sont alors de fins anneaux de cuivre attachés à la surface de ces disques. Enfin, la dernière configuration (f) est celle étudiée dans ce travail, elle est proche de la configuration (a) mais le diélectrique présente une géométrie asymétrique, les électrodes se trouvant respectivement autour de la partie de large diamètre et autour de la partie de plus faible diamètre du diélectrique. Cette géométrie est plus précisément décrite dans le chapitre 2.

La Figure 1-16 présente la deuxième catégorie de décharge à barrière diélectrique. Il s'agit de sources à simple barrière diélectrique, pour lesquelles une des deux électrodes n'est pas isolée et l'autre électrode est isolée du gaz par un diélectrique.

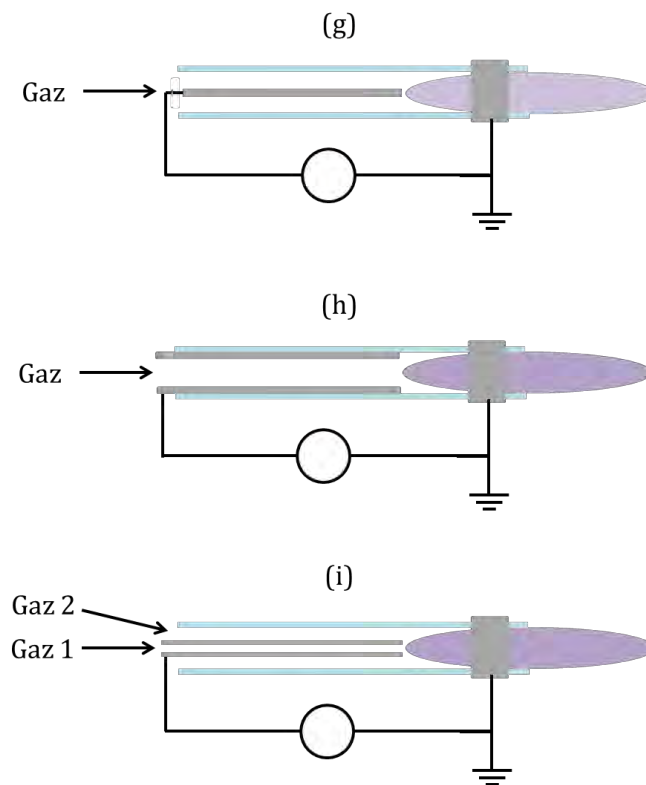


Figure 1-16 : schémas de sources DBD-like ou décharge à simple barrière diélectrique ; les électrodes sont représentées en gris, le diélectrique en bleu et la plume en violet.

Les jets de plasma obtenus avec la configuration à simple barrière diélectrique sont également nommés des jets DBD-like. En effet, tant que le jet se propage sans contact avec un objet, celui-ci est semblable aux jets obtenus avec les configurations de la Figure 1-15. Cependant, si un objet conducteur est mis au contact de la plume, il existe un

risque de passage à l'arc. En effet la décharge se produit alors entre l'électrode de tension interne et la cible conductrice, il n'y a plus de limitation de courant et il ne s'agit alors plus d'un jet plasma. La configuration (g) (Figure 1-16) consiste en une électrode pointe nue à l'intérieur du diélectrique et une électrode entourée autour du diélectrique. Il s'agit de la même configuration que la (b) (Figure 1-15) à laquelle le diélectrique autour de l'électrode de tension a été retiré. Dans le cas où l'électrode interne est reliée à la masse et l'électrode externe à la tension, il s'agit de la configuration de la source LTP utilisée pour la spectrométrie de masse dans les conditions ambiantes et présentée dans la partie I-2-2-2 de ce chapitre. Les géométries (h) et (i) consistent en une électrode creuse insérée dans le diélectrique. Dans le cas de la géométrie (h), il n'y a pas d'espace entre l'électrode et le diélectrique [63], [88]. Dans le cas (i), l'électrode tube est de diamètre inférieur au diélectrique, l'avantage de cette configuration est que deux gaz différents peuvent être injectés dans la source, un gaz réactif et un gaz de décharge [89].

II-2-2 Les caractéristiques des jets de plasma

II-2-2-1 Propagation de la décharge

Lorsque la plume est observée à l'aide d'une caméra ICCD, avec des temps d'exposition en dessous de la microseconde, le jet apparaît alors comme une balle lumineuse se déplaçant suivant la direction axiale du jet. La plume correspond à l'intégration temporelle de ce déplacement. La première étude ayant permis d'observer ce phénomène a été faite en 2005 par Teschke et al. [77] qui nomma ce phénomène « balle de plasma ». Les images obtenues sont présentées sur la Figure 1-17. Elle a depuis été observée par d'autres groupes [78], [90]–[93].

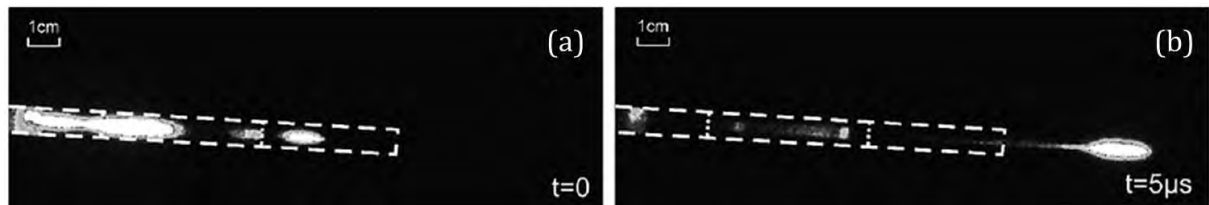


Figure 1-17 : images de la "balle de plasma" obtenues par Teschke et al. à deux temps de sa propagation [77].

La « balle de plasma » ne correspond pas au déplacement d'un petit volume de plasma. Il s'agit en réalité d'un front d'ionisation se propageant à l'air libre dans le mélange formé par l'hélium dans l'air. Un canal faiblement lumineux est visible derrière le front. Sa vitesse a été mesurée à des valeurs comprises entre 10^4 et 10^5 m.s⁻¹. Ces vitesses sont nettement plus élevées que la vitesse du gaz qui est de l'ordre de quelques dizaines de mètres par seconde maximum. La propagation apparaît comme un phénomène conduit électriquement.

Le déplacement du front d'ionisation tel que précédemment décrit a été observé pour des tensions positives. L'observation du jet pour des tensions négatives a révélé un motif

différent. La décharge observée est d'intensité plus faible, elle forme un canal d'ionisation continu de la sortie de la source à l'extrémité du jet et se propage sur une distance nettement plus courte [92], [93]. Sa vitesse est également de l'ordre de 10^4 à 10^5 m.s⁻¹ mais, lorsqu'elle est comparée à la vitesse de la décharge obtenue avec la tension positive pour le même dispositif, elle est plus faible que cette dernière [92], [93]. Les images obtenues lors de l'alternance négative sont présentées sur la Figure 1-18.

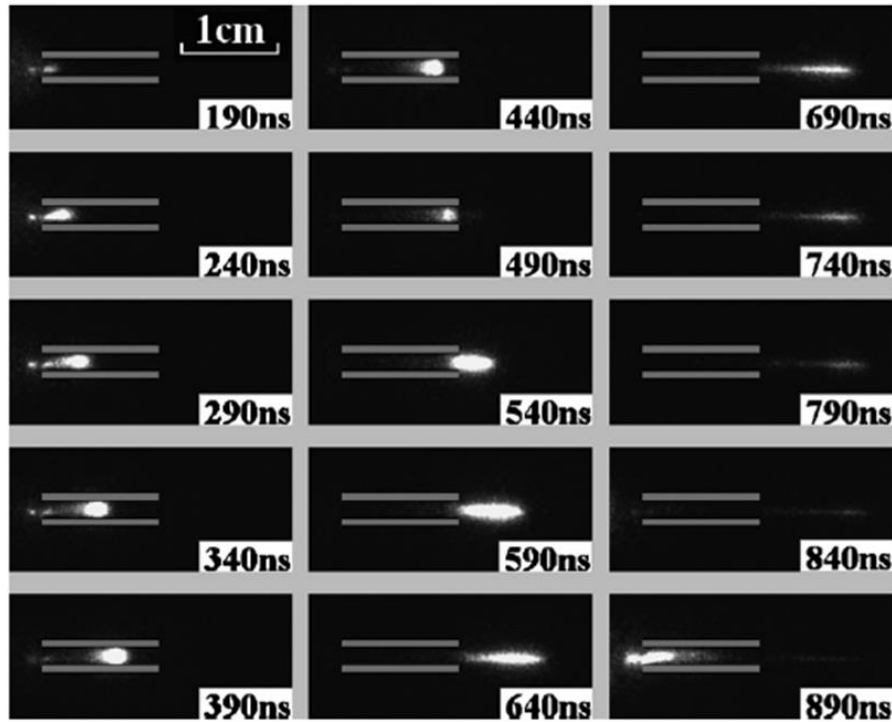


Figure 1-18 : images de la propagation de la décharge au cours d'une impulsion de tension négative [92].

II-2-2-2 Influence du débit sur la propagation de la décharge positive

Les études de l'influence du débit de gaz sur la longueur de la plume ont été menées uniquement pour des décharges initiées par une impulsion positive. Elles ont montré que lorsque le débit augmente, la longueur de la plume augmente également jusqu'à une valeur critique du débit au-delà de laquelle des perturbations apparaissent dans la plume et elle raccourcit [84], [94]–[96]. Ces variations de la longueur sont liées à l'existence de trois régimes d'écoulement en fonction du débit : laminaire, transitoire et turbulent. Un exemple de résultats est montré sur la Figure 1-19. Dans le cas d'un écoulement laminaire, plusieurs auteurs ont lié la longueur de la plume à la fraction d'hélium dans le jet. Celle-ci diminue de la source à l'extrémité du jet, alors que la fraction d'air augmente. Lorsque la fraction d'hélium dans la plume atteint une valeur limite constante, celle-ci cesse sa propagation [95], [97], [98]. Lorsque le débit augmente la valeur limite de la fraction d'hélium est atteinte plus loin le long de l'axe de propagation et la longueur augmente.

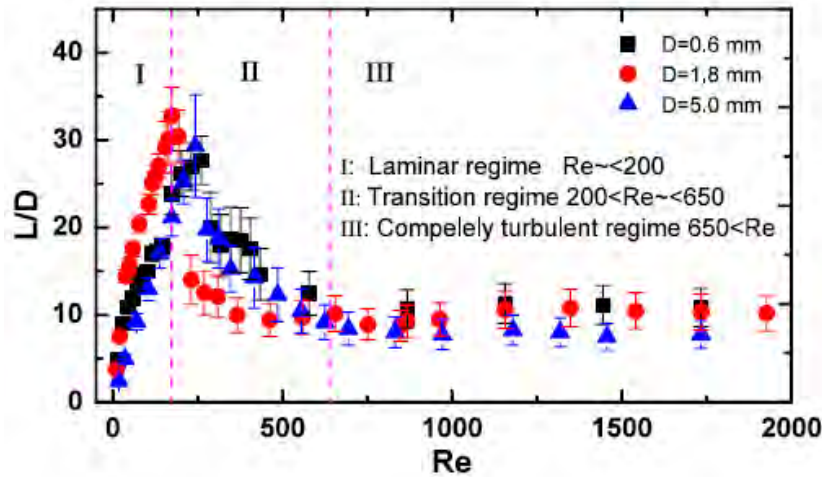


Figure 1-19 : longueur de la plume en fonction du débit d'hélium pour différents diamètres de jet [95].

L'influence du débit sur la vitesse de propagation a peu été étudiée, la vitesse de propagation montrant des vitesses nettement supérieures à celle du gaz. Cependant nous pouvons montrer deux résultats issus de la littérature. Les résultats expérimentaux de Douat montrent que la variation du débit de gaz influence peu la vitesse (Figure 1-20) [88]. Les résultats de modélisation de Naidis montrent, quant à eux, une diminution de la vitesse avec l'augmentation du débit (Figure 1-21) [99].

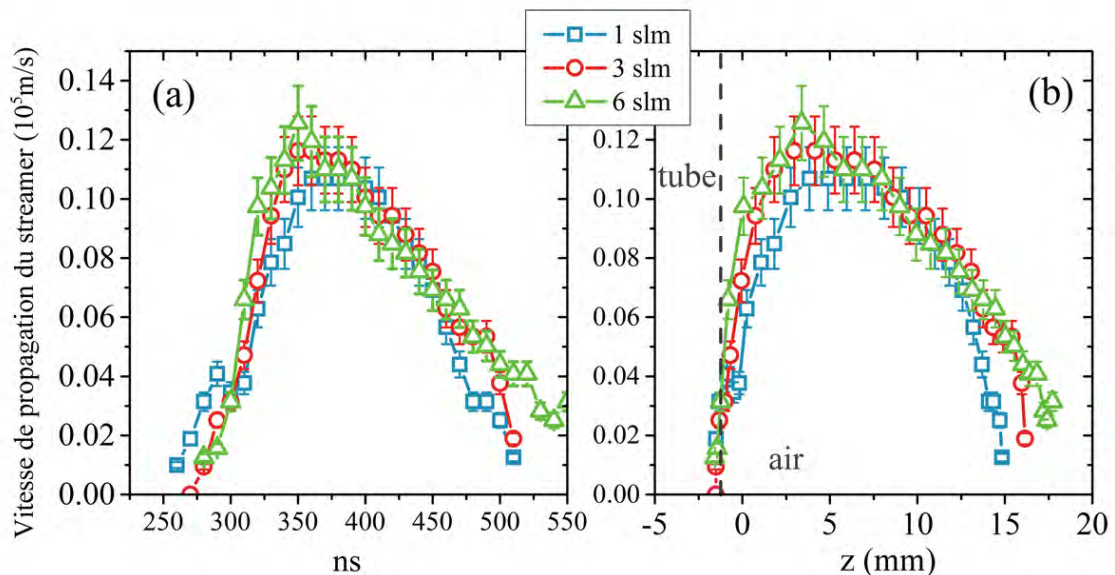


Figure 1-20 : vitesse de la plume en fonction du temps (a) et de l'axe de propagation z (b) pour différents débits d'hélium [88].

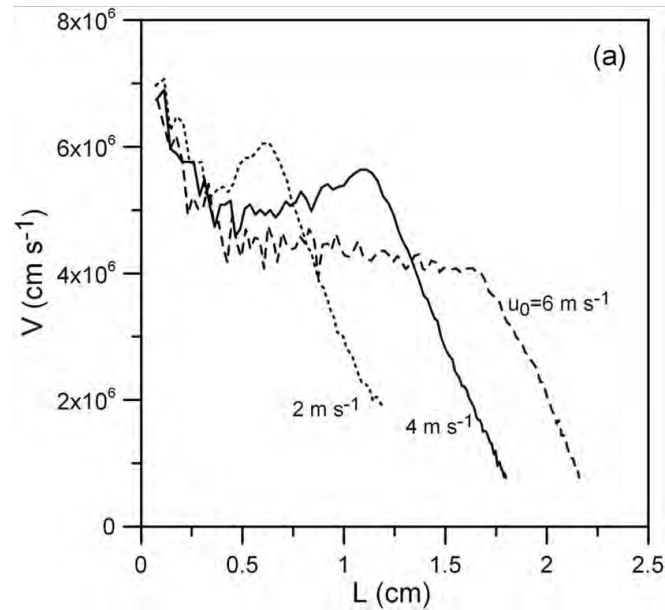


Figure 1-21 : vitesse de la plume en fonction de la distance parcourue pour différentes vitesses d'écoulement d'hélium ; résultats de modélisation [99].

II-2-2-3 Influence de la tension sur la propagation de la décharge positive

Différentes études paramétriques ont été menées afin de caractériser l'influence de la tension (forme, fréquence, amplitude) sur la propagation de la plume. Ces expériences ont été réalisées uniquement pour une décharge générée avec une impulsion positive. Nous abordons uniquement les résultats de l'influence de l'amplitude.

D'une part, les résultats ont montré que l'augmentation de la tension provoque l'allongement de la plume jusqu'à ce que cette dernière atteigne une limite au-delà de laquelle sa longueur sature [94], [96], [100]. Cette tendance est illustrée sur la Figure 1-22.

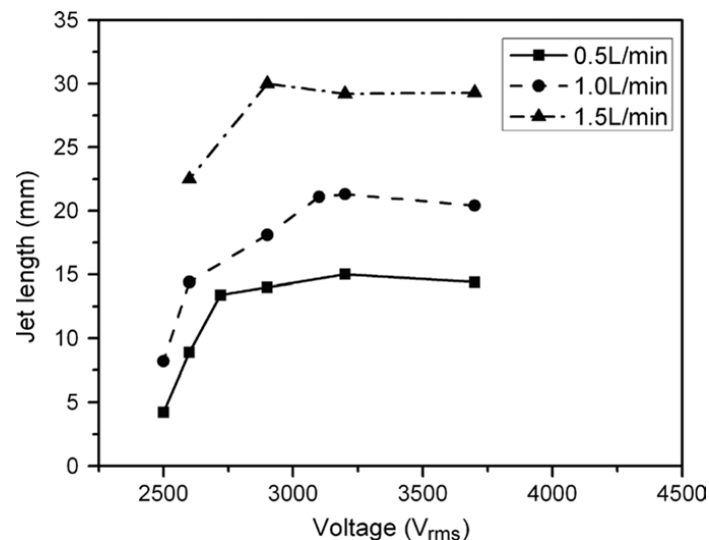


Figure 1-22 : longueur de la plume en fonction de la tension pour différents débits d'hélium [96].

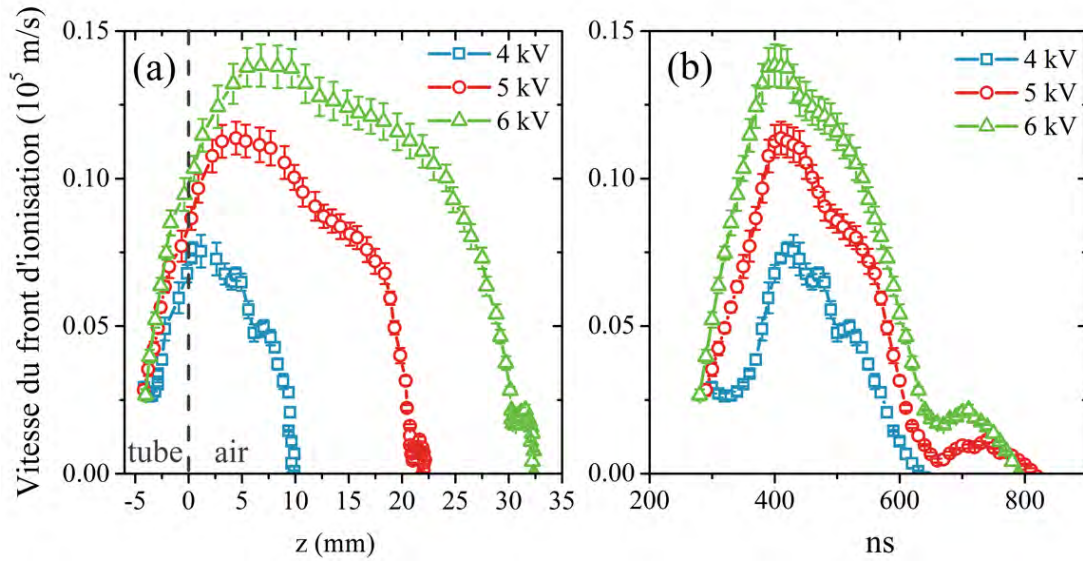


Figure 1-23 : vitesse de la plume en fonction de l'axe de propagation z (a) et du temps (b) pour différentes tensions, avec de l'hélium comme gaz de décharge [88].

D'autre part, l'augmentation de la tension induit également des changements vis-à-vis de la vitesse de propagation du front d'ionisation [78], [88], [100]. La vitesse augmente avec la tension. Ces résultats confirment que la propagation du jet est un phénomène de nature électrique. Un exemple de résultat issu de la littérature est montré sur la Figure 1-23. Il est à noter que le profil de vitesse montre une accélération du front après la sortie de la source avant qu'il ne décélère.

II-2-2-4 Le streamer guidé

La propagation du front d'ionisation apparaît comme un phénomène conduit électriquement. Afin d'expliquer sa propagation dans le cas d'une décharge positive, Lu et Laroussi ont fait l'hypothèse que, pour qu'une vitesse de propagation de l'ordre de 10^5 m.s⁻¹ soit atteinte dans un champ électrique faible, la photo-ionisation doit jouer un rôle important [91]. Ils ont proposé un modèle basé sur celui développé par Dawson et Winn afin d'expliquer la propagation d'un streamer positif dans une région de faible champ au cours d'une décharge corona [101]. Cependant une différence majeure entre la propagation du front d'ionisation dans la plume et celle d'un streamer positif dans une décharge corona vient de l'absence de ramification observée dans le cas de la plume.

L'importance de l'écoulement sur la propagation de la plume a été évoquée précédemment. En 2009, Zhu et al. [96] ont démontré expérimentalement que l'environnement dans lequel cet écoulement se produit est également primordial. Ils ont montré qu'un plasma d'hélium se propageant dans une atmosphère d'hélium se comporte différemment du même plasma se propageant dans une atmosphère d'air. Il forme une décharge diffuse dans l'atmosphère d'hélium alors que dans l'atmosphère aérienne il adopte la forme de jet. Ces résultats sont visibles sur la Figure 1-24.

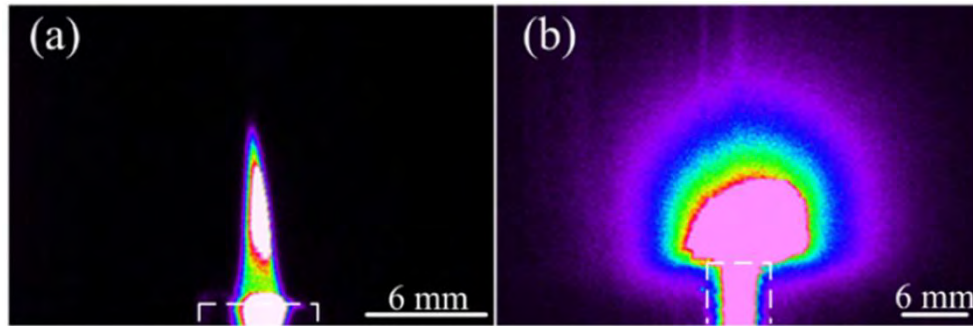


Figure 1-24 : images d'un jet d'hélium dans une atmosphère d'air (a) et d'un jet d'hélium dans une atmosphère d'hélium (b) [96].

Des résultats de simulation d'un jet de plasma d'hélium dans une atmosphère composée d'air ont confirmé le modèle proposé par Lu et Laroussi [91] ainsi que l'importance du canal formé par l'hélium dans l'air qui agit comme un guide dans lequel la décharge est confinée. Celle-ci ne peut pas se développer dans l'air, le coefficient d'ionisation dans l'air étant nettement plus faible que celui dans l'hélium pour les valeurs de champ électrique impliquées dans les jets [102]–[104]. Cette caractéristique lui a valu son nom de streamer guidé [103], [104]. D'autre part, Naidis a modélisé la décharge obtenue au cours de l'alternance positive mais également celle obtenue lors de l'alternance négative, les résultats se rapprochent respectivement d'un streamer positif et d'un streamer négatif [105].

II-2-2-5 Forme annulaire du front

Certains groupes de recherche ont également enregistré des images de la décharge vue de face avec une caméra iCCD. Le front est alors apparu de forme annulaire [77], [100], [106], [107]. Un exemple d'image de la forme annulaire du front est présenté sur la Figure 1-25.

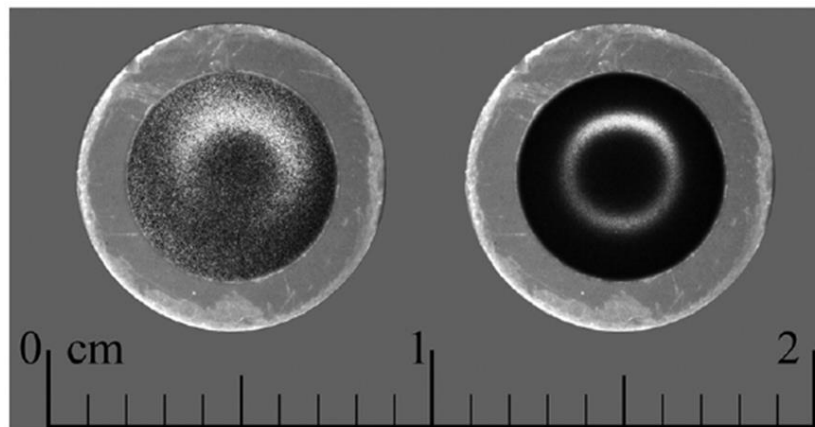


Figure 1-25 : images du front d'ionisation initié avec de l'hélium et vu de face, obtenu pour deux fréquences différentes du signal de tension ; 0,5 Hz à gauche et 23 kHz à droite [107].

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Des résultats de simulation montrent que la répartition du champ électrique est annulaire en raison de la géométrie de la décharge. C'est également le cas de la densité électronique et du taux d'ionisation qui sont maximaux au bord du canal formé par l'hélium dans l'air [103], [104], [108]. Ainsi, la forme annulaire est attribuée aux processus d'ionisation par impact électronique se produisant au bord du jet [102]. Les résultats expérimentaux de Chang et al. montre que cette forme annulaire peut être exacerbée par l'ionisation Penning, celle-ci fournissant des électrons germes supplémentaires au front [107].

II-2-3 Réactions dans la décharge

Le plasma est un milieu chimiquement riche. Cette partie présente les différentes réactions impliquées dans la cinétique des jets de plasma ou plus largement dans les décharges à pression atmosphérique. Ces réactions sont issues de la littérature et tiennent compte de la présence du gaz de décharge (He et Ne) mais également des molécules N₂, O₂ et H₂O.

II-2-3-1 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'hélium

Le Tableau 1-1 présente les principales réactions impliquant l'He et considérées dans différents travaux sur les décharges à pression atmosphérique. L'astérisque désigne les états excités de l'hélium qu'ils soient métastables ou non, la notation He^M distingue les états métastables des autres états excités.

N°	réaction	Références
1	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^* + \text{e}^-$	[88]
2	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^+ + 2 \text{e}^-$	[109] [110]
3	$\text{He}^{\text{M}} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^+ + 2 \text{e}^-$	[109] [110]
4	$\text{He}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{He} + \text{e}^-$	[110]
5	$\text{He}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{He}^* + \text{e}^-$	[88]
6	$\text{He}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^{\text{M}} + \text{He}$	[109] [110]
7	$\text{He}^+ + 2 \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	[56] [109] [110]
8	$\text{He}^{\text{M}} + 2 \text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	[109] [110]
9	$\text{He}^* (E \geq 20,96 \text{ eV}) + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}^-$	[56]
10	$\text{He}^{\text{M}} + \text{He}^{\text{M}} \rightarrow \text{He}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	[110]
11	$\text{He}^{\text{M}} + \text{He}^{\text{M}} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}^-$	[56] [109] [110]
12	$\text{He}_2^* + \text{He}_2^* \rightarrow \text{He}_2^+ + 2 \text{He} + \text{e}^-$	[109] [110]
13	$\text{He}_2^* + \text{M} \rightarrow 2 \text{He} + \text{M}$	[109] [110]
14	$\text{He}^{\text{M}} + \text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$	[56]

Tableau 1-1 : réactions de l'hélium dans une décharge à pression atmosphérique. M correspond à une molécule de l'air ambiant ou à une molécule de l'analyte.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

A l'intérieur de la source, seul l'hélium est présent idéalement (présence d'impuretés en faibles quantités dans la bouteille de gaz). Les mécanismes d'excitation et d'ionisation se produisent principalement avec des électrons accélérés par le champ électrique ou par des collisions entre des espèces de l'hélium.

Les réactions 9, 10, 11 et 12 permettant la formation d'ions d'hélium He^+ et He_2^+ ont des coefficients de réactions compris entre 10^{-9} et $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En sortie de source, le gaz est de l'hélium quasi pur du moins autour de l'axe z [97]. Différents travaux font état de la formation de ces ions dans la source et à l'air libre à proximité directe de la sortie de la source [56], [109]. Le processus de conversion de He^+ est très efficace dans les conditions atmosphériques et le temps de conversion typique vers He_2^+ est compris entre 12 et 27 ns [56]. Par modélisation, Martens et al. ont démontré que dans les décharges à barrières diélectriques, pour des pressions allant de quelques Torr à la pression atmosphérique, He_2^+ est le principal ion positif d'hélium [111], bien que celui-ci ne soit pas observable par émission optique. Les espèces de l'hélium présentes dans les sources de jets plasma et dans le jet lui-même à proximité de la sortie de la source comprennent des atomes d'hélium dans un état excité (métastable ou non), des excimères et des ions (principalement He_2^+) [56].

Les travaux sur le néon sont moins nombreux et la seule chose possible d'affirmer est la présence d'atome de néon excité parmi lesquels certains dans un état métastable. La présence de ces espèces est confirmée par spectrométrie optique [63].

II-2-3-2 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'azote moléculaire

Dans la source, le gaz est principalement de l'hélium. A la sortie de la source, le gaz dans le jet devient un mélange He-air dans lequel la proportion d'hélium diminue le long de l'axe de propagation de la plume [95]. Les spectres optiques observés par différents groupes montrent la présence du premier système négatif de l'azote ainsi que du second système positif [56], [63], [88]. Les réactions permettant la production de N_2^+ ($\text{B } ^2\Sigma_u^+$) sont résumées dans le Tableau 1-2. Elles font intervenir l'ionisation par impact électronique directe ou par étape, des processus d'ionisation Penning par collision avec les métastables ou les excimères d'hélium ainsi que l'ionisation par transfert de charge.

N°	Réactions	Références
15	$\text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + 2 \text{e}^-$	[57] [112]
16	$\text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{X } ^2\Sigma_g^+) + 2 \text{e}^-$ $\text{N}_2^+ (\text{X } ^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + 2 \text{e}^-$	[57] [112]
17	$\text{He}^M + \text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + \text{He} + \text{e}^-$	[56] [57] [109] [110]
18	$\text{He}_2^* + \text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + 2 \text{He} + \text{e}^-$	[109] [110]
19	$\text{He}_2^+ + \text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + 2 \text{He}$	[56]
20	$\text{He}_2^+ + \text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + \text{He}_2^*$	[109] [110]
21	$\text{Ne}^M + \text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{X } ^2\Sigma_g^+) + \text{Ne} + \text{e}^-$ $\text{N}_2^+ (\text{X } ^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{B } ^2\Sigma_u^+) + 2 \text{e}^-$	[113]

Tableau 1-2 : réactions d'ionisation de $\text{N}_2 (\text{X } ^1\Sigma_g^+)$ dans une décharge à pression atmosphérique.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

L'ionisation par impact électronique directe nécessite des électrons d'énergie au moins égale à 18,8 eV pour atteindre $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$ (réaction 15), et le processus par étape des électrons d'énergie supérieure ou égale à 15,6 eV pour atteindre $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ (réaction 16). Ces valeurs sont élevées et la formation des ions N_2^+ dans les sources plasma est souvent associée aux processus d'ionisation Penning [88], [114], [115] ainsi qu'au transfert de charge de He_2^+ [56], [116], [117] plutôt qu'aux collisions avec des électrons.

Dans le cas du néon, les états métastables ($E = 16,6$ eV et $16,7$ eV) ne disposent pas de l'énergie suffisante pour ioniser N_2^+ dans l'état $(B^2\Sigma_u^+)$ ($E = 18,8$ eV) par ionisation Penning mais il est possible qu'il l'ionise dans l'état $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ et que celui-ci soit ensuite excité vers le niveau $(B^2\Sigma_u^+)$ par impact électronique [113].

Les mécanismes intervenant dans le peuplement du second système positif sont présentés dans le Tableau 1-3.

N°	Réactions	Références
22	$N_2 (X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow N_2 (C^3\Pi_u) + e^-$	[112] [114]
23	$N_2^+ (X^2\Sigma_g^+) + 2 e^- \rightarrow N_2 (C^3\Sigma_u) + e^-$	[56] [114]
24	$N_2^+ (X^2\Sigma_g^+) + M \rightarrow N_2 (C^3\Sigma_u) + M^+$	[56] [118]

Tableau 1-3 : réactions de création de $N_2 (C^3\Pi_u)$ dans une décharge à pression atmosphérique. M correspond à une molécule de l'air ambiant de potentiel d'ionisation plus faible que $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$.

L'azote peut être excité par impact électronique à partir de son niveau fondamental. Il peut également être créé par recombinaison de $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$. Le processus de recombinaison de $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ peut se produire avec n'importe quel électron présent dans la décharge (réaction 23) ou par transfert de charge avec une molécule de l'air ambiant présentant un potentiel d'ionisation plus faible que $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ (15,6 eV) (réaction 24). Il peut s'agir d' O_2 , H_2O ou CO_2 (réaction 24), leurs potentiels d'ionisation respectifs sont 12,1 eV, 12,6 eV et 13,8 eV.

Ces espèces sont observées dans nos expériences, les résultats sont présentés dans les chapitres 3 (hélium) et 4 (néon).

II-2-3-3 Mécanismes d'excitation et d'ionisation de l'oxygène

Nous avons vu précédemment que l'ionisation d' O_2 pouvait provenir du transfert d'un de ses électrons à un ion moléculaire d'azote. Cependant, il ne s'agit pas du seul processus faisant intervenir l'oxygène dans les décharges plasma dans l'air. Le Tableau 1-4 présente différents mécanismes impliquant l'oxygène. Les réactions présentées sont en lien direct avec les espèces que nous observons par spectroscopie optique ou de masse.

N°	Réactions	Références
25	$O_2 + e^- \rightarrow O^- + O$	[97]
26	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2 e^-$	[97]
27	$He^M + O_2 \rightarrow He + O_2^+ + e^-$	[56] [88]
28	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	[56] [118]

Tableau 1-4 : réactions d'excitation et d'ionisation de l'oxygène dans une décharge à pression atmosphérique.

II-2-3-4 Mécanismes d'ionisation de la molécule d'eau

Dans cette partie sont présentées différentes réactions menant à la création de l'ion moléculaire d'eau et d'agrégats d'eau protonés (Tableau 1-5). Ceux-ci jouent un rôle important dans les mécanismes d'ionisation des sources pour la spectrométrie de masse ambiante [22], [55], [56]. Ils permettent d'ioniser les molécules d'analyte par protonation. Les molécules d'analytes doivent avoir une affinité protonique supérieure à celle de la molécule ou de l'agrégat d'eau.

N°	Réactions	Références
29	$He^M + H_2O \rightarrow He + H_2O^+ + e^-$	[88]
30	$He_2^+ + H_2O \rightarrow 2 He + H_2O^+$	[22]
31	$He_2^* + H_2O \rightarrow 2 He + H_2O^+ + e^-$	[22]
32	$N_2^+ + H_2O \rightarrow N_2 + H_2O^+$	[22]
33	$N_2^+ + 2 N_2 \rightarrow N_2 + N_4^+$ $N_4^+ + H_2O \rightarrow 2 N_2 + H_2O^+$	[22] [55] [56]
34	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	[22] [55] [56]
35	$H_3O^+ + (n-1) H_2O + N_2 \rightleftharpoons ((H_2O)_n + H)^+ + N_2$	[55] [56]

Tableau 1-5 : réactions d'ionisation de la molécule d'eau et des agrégats d'eau.

III – OBJECTIFS

L'étude des jets de plasma à pression atmosphérique est un domaine récent. Très vite, les sources permettant de générer ces jets ont été étudiées dans le cadre de différentes applications pour lesquelles elles ont révélé des propriétés intéressantes. L'analyse chimique par spectrométrie de masse dans les conditions ambiantes en fait partie. Il s'agit également d'un domaine de recherche jeune et l'utilisation des jets pour ces applications date de 2007. Les jets de plasma se sont révélés capable d'ioniser des échantillons en ne nuisant pas ou peu à l'intégrité des molécules analysées. De plus, leurs faibles températures et le fait qu'elles n'utilisent pas de solvant se révèlent d'une grande utilité dans l'étude d'échantillons fragiles.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Le premier objectif de cette thèse est de caractériser une source de jet de plasma de géométrie asymétrique, à l'aide de différents outils de diagnostics, afin d'étudier différents mécanismes intervenant dans ce jet et sa capacité à créer des espèces excitées ou ionisées. Cette caractérisation a d'abord été menée avec l'hélium comme gaz de décharge, les jets de plasma générés avec de l'hélium faisant l'objet d'un nombre important de publication. Dans un second temps nous avons étudié un jet plasma obtenu à partir de néon, gaz moins présent dans la littérature en lien avec les jets. Pour chacun des gaz, nous avons étudié les décharges générées lors de l'alternance positive et de l'alternance négative d'un signal de tension carré. La distribution spatio-temporelle des principales espèces présentes dans le jet a été examinée pour ces deux alternances. Pour l'alternance positive nous avons également considéré l'influence de la tension et du débit de gaz sur la longueur de la plume, la vitesse de propagation du front d'ionisation et la distribution spatiale des principales espèces excitées ou ionisées dans le jet.

Le second objectif était de coupler cette source à un spectromètre de masse à temps de vol afin d'étudier ces capacités en tant que source d'ionisation alternative à une source radioactive, actuellement utilisée sur ce type de spectromètre de masse. Nous avons évalué la capacité de la source à ioniser différents échantillons volatils et nous avons cherché à obtenir une analyse semi-quantitative de l'un d'eux.

RÉFÉRENCES :

- [1] J. T. Shelley and G. M. Hieftje, "Ambient mass spectrometry: Approaching the chemical analysis of things as they are," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 11, p. 2153, 2011.
- [2] G. E. F. Lundell, "The chemical analysis of things as they are," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 5, no. 4, pp. 221–225, 1933.
- [3] G. A. Harris, A. S. Galhena, and F. M. Fernández, "Ambient Sampling/Ionization Mass Spectrometry: Applications and Current Trends," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 4508–4538, Jun. 2011.
- [4] Z. Takáts, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, "Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization," vol. 306, pp. 471–473, 2004.
- [5] R. B. Cody, J. A. Laramée, and H. D. Durst, "Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions," *Anal. Chem.*, vol. 77, no. 8, pp. 2297–2302, Apr. 2005.
- [6] R. M. Alberici, R. C. Simas, G. B. Sanvido, W. Romão, P. M. Lalli, M. Benassi, I. B. S. Cunha, and M. N. Eberlin, "Ambient mass spectrometry: bringing MS into the 'real world,'" *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 398, no. 1, pp. 265–294, Sep. 2010.
- [7] A. R. Venter, K. A. Douglass, J. T. Shelley, G. Hasman, and E. Honarvar, "Mechanisms of Real-Time, Proximal Sample Processing during Ambient Ionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 1, pp. 233–249, Jan. 2014.
- [8] H. Chen, G. Gamez, and R. Zenobi, "What can we learn from ambient ionization techniques?," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 11, pp. 1947–1963, Nov. 2009.
- [9] A. Vaikkinen, T. Kotiaho, R. Kostianinen, and T. J. Kauppila, "Desorption atmospheric pressure photoionization with polydimethylsiloxane as extraction phase and sample plate material," *Anal. Chim. Acta*, vol. 682, no. 1–2, pp. 1–8, Dec. 2010.
- [10] D. L. G. Borges, R. E. Sturgeon, B. Welz, A. J. Curtius, and Z. Mester, "Ambient Mass Spectrometric Detection of Organometallic Compounds Using Direct Analysis in Real Time," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 23, pp. 9834–9839, Dec. 2009.
- [11] T. Cajka, K. Ridellova, M. Tomaniova, and J. Hajslova, "Ambient mass spectrometry employing a DART ion source for metabolomic fingerprinting/profiling: a powerful tool for beer origin recognition," *Metabolomics*, vol. 7, no. 4, pp. 500–508, Dec. 2011.
- [12] M. Beneito-Cambra, P. Pérez-Ortega, A. Molina-Díaz, and J. F. García-Reyes, "Rapid determination of multiclass fungicides in wine by low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry," *Anal. Methods*, vol. 7, no. 17, pp. 7345–7351, 2015.
- [13] C. Shiea, Y.-L. Huang, D.-L. Liu, C.-C. Chou, J.-H. Chou, P.-Y. Chen, J. Shiea, and M.-Z. Huang, "Rapid screening of residual pesticides on fruits and vegetables using thermal desorption electrospray ionization mass spectrometry: Screening of pesticides on fruits and vegetables using TD-ESI-MS," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 29, no. 2, pp. 163–170, Jan. 2015.
- [14] Y. Zhang, X. Ma, S. Zhang, C. Yang, Z. Ouyang, and X. Zhang, "Direct detection of explosives on solid surfaces by low temperature plasma desorption mass spectrometry," *Analyst*, vol. 134, no. 1, pp. 176–181, 2008.
- [15] A. U. Jackson, J. F. Garcia-Reyes, J. D. Harper, J. S. Wiley, A. Molina-Díaz, Z. Ouyang, and R. Graham Cooks, "Analysis of drugs of abuse in biofluids by low temperature

- plasma (LTP) ionization mass spectrometry," *The Analyst*, vol. 135, no. 5, p. 927, 2010.
- [16] Y.-Y. Kao, S.-C. Cheng, C.-N. Cheng, J. Shiea, and H.-O. Ho, "Detection of trace ink compounds in erased handwritings using electrospray-assisted laser desorption ionization mass spectrometry: ELDI/MS to detect erased ink lines," *J. Mass Spectrom.*, vol. 49, no. 6, pp. 445–451, Jun. 2014.
- [17] M.-Z. Huang, C.-C. Zhou, D.-L. Liu, S.-S. Jhang, S.-C. Cheng, and J. Shiea, "Rapid Characterization of Chemical Compounds in Liquid and Solid States Using Thermal Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 19, pp. 8956–8963, Oct. 2013.
- [18] T. J. Kauppila, A. Flink, M. Haapala, U.-M. Laakkonen, L. Aalberg, R. A. Ketola, and R. Kostianen, "Desorption atmospheric pressure photoionization–mass spectrometry in routine analysis of confiscated drugs," *Forensic Sci. Int.*, vol. 210, no. 1–3, pp. 206–212, Jul. 2011.
- [19] A. T. Navare, J. G. Mayoral, M. Nouzova, F. G. Noriega, and F. M. Fernández, "Rapid direct analysis in real time (DART) mass spectrometric detection of juvenile hormone III and its terpene precursors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 398, no. 7–8, pp. 3005–3013, Dec. 2010.
- [20] M.-Z. Huang, S.-S. Jhang, C.-N. Cheng, S.-C. Cheng, and J. Shiea, "Effects of matrix, electrospray solution, and laser light on the desorption and ionization mechanisms in electrospray-assisted laser desorption ionization mass spectrometry," *The Analyst*, vol. 135, no. 4, p. 759, 2010.
- [21] A. B. Costa and R. G. Cooks, "Simulation of atmospheric transport and droplet–thin film collisions in desorption electrospray ionization," *Chem. Commun.*, no. 38, p. 3915, 2007.
- [22] J. Orejas Ibáñez, "Desarrollo y Caracterización de Descargas Luminiscentes a Presión Atmosférica (APGDs) con capacidad de Desorción/Ionización para Espectrometría de Masas," Thèse, Universidad de Oviedo, España, 2015.
- [23] M. Dole, "Molecular Beams of Macroions," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 5, p. 2240, 1968.
- [24] J. V. Iribarne, "On the evaporation of small ions from charged droplets," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 6, p. 2287, 1976.
- [25] S. Soparawalla, G. A. Salazar, R. H. Perry, M. Nicholas, and R. G. Cooks, "Pharmaceutical cleaning validation using non-proximate large-area desorption electrospray ionization mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 23, no. 1, pp. 131–137, Jan. 2009.
- [26] M. W. F. Nielen, H. Hooijerink, F. C. Claassen, M. C. van Engelen, and T. A. van Beek, "Desorption electrospray ionisation mass spectrometry: A rapid screening tool for veterinary drug preparations and forensic samples from hormone crime investigations," *Anal. Chim. Acta*, vol. 637, no. 1–2, pp. 92–100, Apr. 2009.
- [27] P. A. D'Agostino and C. L. Chenier, "Desorption electrospray ionization mass spectrometric analysis of organophosphorus chemical warfare agents using ion mobility and tandem mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 24, no. 11, pp. 1617–1624, Jun. 2010.
- [28] C. H. Stephens, B. Shrestha, H. R. Morris, M. E. Bier, P. M. Whitmore, and A. Vertes, "Minimally invasive monitoring of cellulose degradation by desorption electrospray ionization and laser ablation electrospray ionization mass spectrometry," *The Analyst*, vol. 135, no. 9, p. 2434, 2010.

- [29] J. F. García-Reyes, A. U. Jackson, A. Molina-Díaz, and R. G. Cooks, "Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry for Trace Analysis of Agrochemicals in Food," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 2, pp. 820–829, Jan. 2009.
- [30] S. Gerbig and Z. Takáts, "Analysis of triglycerides in food items by desorption electrospray ionization mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 24, no. 15, pp. 2186–2192, Jun. 2010.
- [31] J. Laskin, A. Laskin, P. J. Roach, G. W. Slys, G. A. Anderson, S. A. Nizkorodov, D. L. Bones, and L. Q. Nguyen, "High-resolution desorption electrospray ionization mass spectrometry for chemical characterization of organic aerosols," *Anal. Chem.*, vol. 82, no. 5, pp. 2048–2058, 2010.
- [32] R. Haddad, R. Sparrapan, and M. N. Eberlin, "Desorption sonic spray ionization for (high) voltage-free ambient mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 19, pp. 2901–2905, Oct. 2006.
- [33] R. Haddad, R. Sparrapan, T. Kotiaho, and M. N. Eberlin, "Easy Ambient Sonic-Spray Ionization-Membrane Interface Mass Spectrometry for Direct Analysis of Solution Constituents," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 3, pp. 898–903, Feb. 2008.
- [34] J. Shiea, M.-Z. Huang, H.-J. HSu, C.-Y. Lee, C.-H. Yuan, I. Beech, and J. Sunner, "Electrospray-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for direct ambient analysis of solids," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 19, no. 24, pp. 3701–3704, Dec. 2005.
- [35] F. Basile, S. Zhang, Y.-S. Shin, and B. Drolet, "Atmospheric pressure-thermal desorption (AP-TD)/electrospray ionization-mass spectrometry for the rapid analysis of Bacillus spores," *The Analyst*, vol. 135, no. 4, p. 797, 2010.
- [36] S. Yu, E. Crawford, J. Tice, B. Musselman, and J.-T. Wu, "Bioanalysis without Sample Cleanup or Chromatography: The Evaluation and Initial Implementation of Direct Analysis in Real Time Ionization Mass Spectrometry for the Quantification of Drugs in Biological Matrixes," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 1, pp. 193–202, Jan. 2009.
- [37] E. S. Chernetsova and G. E. Morlock, "Assessing the capabilities of direct analysis in real time mass spectrometry for 5-hydroxymethylfurfural quantitation in honey," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 314, pp. 22–32, Mar. 2012.
- [38] L. Vaclavik, T. Cajka, V. Hrbek, and J. Hajslova, "Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment," *Anal. Chim. Acta*, vol. 645, no. 1–2, pp. 56–63, Jul. 2009.
- [39] M. J. Bennett and R. R. Steiner, "Detection of Gamma-Hydroxybutyric Acid in Various Drink Matrices via AccuTOF-DART," *J. Forensic Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 370–375, Mar. 2009.
- [40] E. Jagerdeo and M. Abdel-Rehim, "Screening of cocaine and its metabolites in human urine samples by direct analysis in real-time source coupled to time-of-flight mass spectrometry after online preconcentration utilizing microextraction by packed sorbent," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 20, no. 5, pp. 891–899, May 2009.
- [41] M. A. Domin, B. D. Steinberg, J. M. Quimby, N. J. Smith, A. K. Greene, and L. T. Scott, "Routine analysis and characterization of highly insoluble polycyclic aromatic compounds by direct analysis in real time mass spectrometry (DART)," *The Analyst*, vol. 135, no. 4, p. 700, 2010.
- [42] V. Horvatic, C. Vadla, and J. Franzke, "Discussion of fundamental processes in dielectric barrier discharges used for soft ionization," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 100, pp. 52–61, Oct. 2014.

- [43] G. A. Harris, A. S. Galhena, and F. M. Fernández, "Ambient Sampling/Ionization Mass Spectrometry: Applications and Current Trends," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 4508–4538, Jun. 2011.
- [44] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 2646–2653, Apr. 2008.
- [45] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 2. Desorption–Ionization for the Direct Analysis of Solid Compounds," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 2654–2663, Apr. 2008.
- [46] M. C. Jecklin, G. Gamez, D. Touboul, and R. Zenobi, "Atmospheric pressure glow discharge desorption mass spectrometry for rapid screening of pesticides in food," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 22, no. 18, pp. 2791–2798, Sep. 2008.
- [47] J. T. Shelley, J. S. Wiley, and G. M. Hieftje, "Ultrasensitive Ambient Mass Spectrometric Analysis with a Pin-to-Capillary Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Source," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 14, pp. 5741–5748, Jul. 2011.
- [48] J. T. Shelley and G. M. Hieftje, "Fast transient analysis and first-stage collision-induced dissociation with the flowing atmospheric-pressure afterglow ionization source to improve analyte detection and identification," *The Analyst*, vol. 135, no. 4, p. 682, 2010.
- [49] N. Na, M. Zhao, S. Zhang, C. Yang, and X. Zhang, "Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 18, no. 10, pp. 1859–1862, 2007.
- [50] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, and Z. Ouyang, "Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 23, pp. 9097–9104, Dec. 2008.
- [51] J. F. García-Reyes, F. Mazzoti, J. D. Harper, N. A. Charipar, S. Oradu, Z. Ouyang, G. Sindona, and R. G. Cooks, "Direct olive oil analysis by low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 23, no. 19, pp. 3057–3062, Oct. 2009.
- [52] Y. Liu, X. Ma, Z. Lin, M. He, G. Han, C. Yang, Z. Xing, S. Zhang, and X. Zhang, "Imaging Mass Spectrometry with a Low-Temperature Plasma Probe for the Analysis of Works of Art," *Angew. Chem.*, vol. 122, no. 26, pp. 4537–4539, Jun. 2010.
- [53] W. Zhang and G. Huang, "Fast screening of analytes for chemical reactions by reactive low-temperature plasma ionization mass spectrometry: Reactive LTP for analyte screening in reactions," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 29, no. 21, pp. 1947–1953, Nov. 2015.
- [54] J. S. Wiley, J. F. García-Reyes, J. D. Harper, N. A. Charipar, Z. Ouyang, and R. G. Cooks, "Screening of agrochemicals in foodstuffs using low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry," *The Analyst*, vol. 135, no. 5, p. 971, 2010.
- [55] C. Meyer, S. Müller, B. Gilbert-Lopez, and J. Franzke, "Impact of homogeneous and filamentary discharge modes on the efficiency of dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 14, pp. 4729–4735, May 2013.
- [56] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, and G. M. Hieftje, "Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 3675–3686, May 2011.

- [57] S. B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, and J. Franzke, "Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1253–1258, Nov. 2009.
- [58] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer. 1991.
- [59] H. Raether, "Zum Aufbau von Gasentladungen," *Naturwissenschaften*, vol. 28, no. 47, pp. 749–750, 1940.
- [60] A. Sublet, "Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium," Thèse, 2007.
- [61] J.-M. Rax, *Physique des plasmas*, Dunod. .
- [62] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical Breakdown of gases*. Oxford: Clarendon Press, 1953.
- [63] D. Riès, "Etude d'une décharge hors équilibre à pression atmosphérique pour des applications biomédicales," Thèse, Université d'Orléans, 2014.
- [64] M. Laroussi, "Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis, and prospects," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, no. 4, pp. 1409–1415, Aug. 2002.
- [65] M. Laroussi, "Low-Temperature Plasma Jet for Biomedical Applications: A Review," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 703–712, Mar. 2015.
- [66] T. Belmonte, G. Arnoult, G. Henrion, and T. Gries, "Nanoscience with non-equilibrium plasmas at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 36, p. 363001, Sep. 2011.
- [67] M. Li, Z. Hu, X. Wang, Q. Wu, Y. Chen, and Y.-L. Tian, "Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 111–115, Jan. 2004.
- [68] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 1, pp. 2–30, Jan. 2006.
- [69] S. Martin, "Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 177–178, pp. 693–698, Jan. 2004.
- [70] H. Koinuma, H. Ohkubo, T. Hashimoto, K. Inomata, T. Shiraishi, A. Miyanaga, and S. Hayashi, "Development and application of a microbeam plasma generator," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 7, p. 816, 1992.
- [71] J.-S. Oh, H. Furuta, A. Hatta, and J. W. Bradley, "Investigating the effect of additional gases in an atmospheric-pressure helium plasma jet using ambient mass spectrometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 1S, p. 01AA03, Jan. 2015.
- [72] X. Lu, M. Laroussi, and V. Puech, "On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034005, 2012.
- [73] J. Y. Jeong, S. E. Babayan, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, R. F. Hicks, and G. S. Selwyn, "Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 7, no. 3, p. 282, 1998.
- [74] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, V. J. Tu, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 7, no. 3, p. 286, 1998.

- [75] Xinpei Lu, Yinguang Cao, Ping Yang, Qing Xiong, Zilan Xiong, Yubin Xian, and Yuan Pan, "An \$RC\$ Plasma Device for Sterilization of Root Canal of Teeth," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 668–673, May 2009.
- [76] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels, and G. M. W. Kroesen, "Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio) materials," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 11, no. 4, p. 383, 2002.
- [77] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann, "High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet," *Plasma Sci. IEEE Trans. On*, vol. 33, no. 2, pp. 310–311, 2005.
- [78] J. Jarrige, M. Laroussi, and E. Karakas, "Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 6, p. 065005, Dec. 2010.
- [79] K. Yambe, S. Taka, and K. Ogura, "Relation between plasma plume density and gas flow velocity in atmospheric pressure plasma," *Phys. Plasmas*, vol. 21, no. 4, p. 043511, Apr. 2014.
- [80] S. Yonemori, Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda, "Measurement of OH density and air-helium mixture ratio in an atmospheric-pressure helium plasma jet," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 22, p. 225202, Jun. 2012.
- [81] K. Urabe, T. Morita, K. Tachibana, and B. N. Ganguly, "Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 9, p. 095201, Mar. 2010.
- [82] B. L. Sands, B. N. Ganguly, and K. Tachibana, "A streamer-like atmospheric pressure plasma jet," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, p. 151503, 2008.
- [83] X. Lu, Z. Jiang, Q. Xiong, Z. Tang, X. Hu, and Y. Pan, "An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 8, p. 081502, 2008.
- [84] Q. Li, J.-T. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "Effects of gas flow rate on the length of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 141502, 2009.
- [85] N. Jiang, A. Ji, and Z. Cao, "Atmospheric pressure plasma jet: Effect of electrode configuration, discharge behavior, and its formation mechanism," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 1, p. 013308, 2009.
- [86] Q. Xiong, X. Lu, K. Ostrikov, Z. Xiong, Y. Xian, F. Zhou, C. Zou, J. Hu, W. Gong, and Z. Jiang, "Length control of He atmospheric plasma jet plumes: Effects of discharge parameters and ambient air," *Phys. Plasmas*, vol. 16, no. 4, p. 043505, 2009.
- [87] M. Laroussi and X. Lu, "Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 11, p. 113902, 2005.
- [88] C. Douat, "Etude d'un micro-jet de plasma à pression atmosphérique," Thèse, Université Paris Sud-Paris XI, 2014.
- [89] V. Léveillé and S. Coulombe, "Design and preliminary characterization of a miniature pulsed RF APGD torch with downstream injection of the source of reactive species," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 467–476, Aug. 2005.
- [90] E. Robert, V. Sarron, D. Riès, S. Dozias, M. Vandamme, and J.-M. Pouvesle, "Characterization of pulsed atmospheric-pressure plasma streams (PAPS) generated by a plasma gun," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034017, Jun. 2012.
- [91] X. Lu and M. Laroussi, "Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, p. 063302, 2006.

- [92] Z. Xiong, X. Lu, Y. Xian, Z. Jiang, and Y. Pan, "On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 10, p. 103303, 2010.
- [93] C. Jiang, M. T. Chen, and M. A. Gundersen, "Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 23, p. 232002, Dec. 2009.
- [94] E. Karakas, M. Koklu, and M. Laroussi, "Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 15, p. 155202, Apr. 2010.
- [95] R. Xiong, Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, P. Vanraes, and C. Leys, "Influence of helium mole fraction distribution on the properties of cold atmospheric pressure helium plasma jets," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 3, p. 033305, 2012.
- [96] W.-C. Zhu, Q. Li, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "Characteristics of atmospheric pressure plasma jets emerging into ambient air and helium," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 20, p. 202002, Oct. 2009.
- [97] N. Jomaa, "Modélisations multi-physiques avec validations expérimentales des jets de plasmas froids d'hélium à la pression atmosphérique," Thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.
- [98] P. K. Papadopoulos, P. Vafeas, P. Svarnas, K. Gazeli, P. M. Hatzikonstantinou, A. Gkelios, and F. Clément, "Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer ('plasma bullet') propagation," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 42, p. 425203, Oct. 2014.
- [99] G. V. Naidis, "Modeling of helium plasma jets emerged into ambient air: Influence of applied voltage, jet radius, and helium flow velocity on plasma jet characteristics," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 103304, 2012.
- [100] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, and E. Karakas, "Experimental investigations of plasma bullets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055207, 2009.
- [101] G. A. Dawson and W. P. Winn, "A model for streamer propagation," *Z. Für Phys.*, vol. 183, pp. 159–171, 1965.
- [102] G. V. Naidis, "Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 21, p. 215203, Jun. 2011.
- [103] D. Breden, K. Miki, and L. L. Raja, "Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034011, Jun. 2012.
- [104] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, and L. C. Pitchford, "Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 015201, Jan. 2013.
- [105] G. V. Naidis, "Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 141501, 2011.
- [106] R. J. Leiweke, B. L. Sands, and B. N. Ganguly, "Effect of Gas Mixture on Plasma Jet Discharge Morphology," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 2304–2305, Nov. 2011.
- [107] Z. Chang, N. Jiang, G. Zhang, and Z. Cao, "Influence of Penning effect on the plasma features in a non-equilibrium atmospheric pressure plasma jet," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 10, p. 103301, Mar. 2014.
- [108] G. V. Naidis, "Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 40, p. 402001, Oct. 2010.

- [109] Y. Sakiyama and D. B. Graves, "Finite element analysis of an atmospheric pressure RF-excited plasma needle," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. 3451–3456, Aug. 2006.
- [110] T. Martens, D. Mihailova, J. van Dijk, and A. Bogaerts, "Theoretical Characterization of an Atmospheric Pressure Glow Discharge Used for Analytical Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 21, pp. 9096–9108, Nov. 2009.
- [111] T. Martens, A. Bogaerts, W. J. M. Brok and J. J. A. M. van der Mullen, "Modeling study on the influence of the pressure on a dielectric barrier discharge microplasma", *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, no. 9, pp. 1033-1042, 2007.
- [112] A. Qayyum, S. Zeb, M. A. Naveed, S. A. Ghauri, M. Zakauallah, and A. Waheed, "Diagnostics of nitrogen plasma by trace rare-gas–optical emission spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 10, p. 103303, 2005.
- [113] K. Martus, N. Masoud, and K. Becker, "Collisional and radiative processes in high-pressure Ne/N₂ discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. S84–S90, May 2006.
- [114] S. B. Olenici-Craciunescu, S. Müller, A. Michels, V. Horvatic, C. Vadla, and J. Franzke, "Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 3, pp. 268–273, 2011.
- [115] Q. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "Effects of Penning ionization on the discharge patterns of atmospheric pressure plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 38, p. 382001, Sep. 2010.
- [116] Q. Xiong, X. Lu, J. Liu, Y. Xian, Z. Xiong, F. Zou, C. Zou, W. Gong, J. Hu, K. Chen, X. Pei, Z. Jiang, and Y. Pan, "Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 8, p. 083302, 2009.
- [117] Y. Liu, Y. Hao, and B. Zheng, "Temporally-Resolved Emission Spectroscopic Diagnostics of the Atmospheric Pressure Glow Discharge in Helium," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 15, no. 9, pp. 896–899, Sep. 2013.
- [118] H. Kambara and I. Kanomata, "Determination of impurities in gases by atmospheric pressure ionization mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 270–275, 1977.

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre est consacré à la présentation de la source plasma et des outils de diagnostics associés. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le plasma obtenu à pression atmosphérique en utilisant une approche expérimentale rassemblant des mesures électriques, de la spectroscopie d'émission et de l'imagerie. Dans un deuxième temps, la source plasma est couplée à un spectromètre de masse pour évaluer son efficacité en particulier dans le domaine de la chimie analytique en réalisant des analyses d'échantillons volatils. Le spectromètre de masse sera décrit ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour les mesures avec la source.

I – PRESENTATION DE LA SOURCE

La source étudiée est basée sur une configuration à décharges à barrières diélectriques (DBD) présentant une géométrie asymétrique. Un schéma de la source est présenté sur la Figure 2-1.

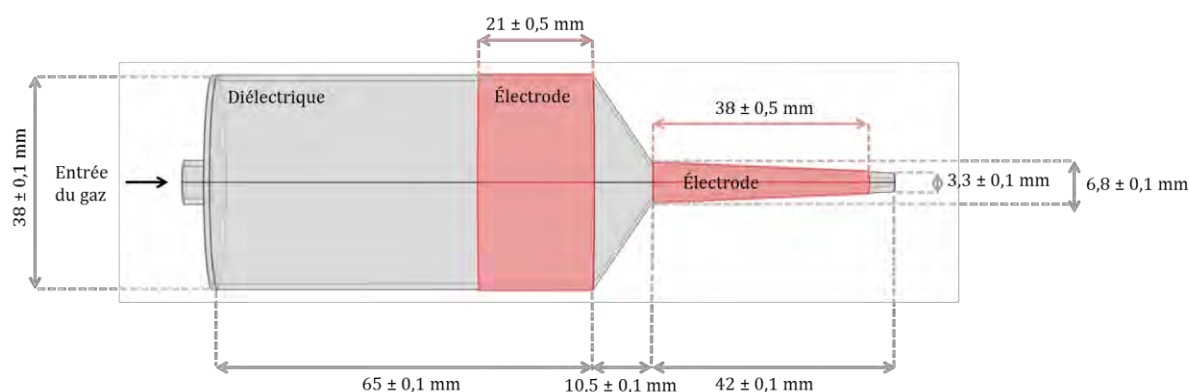


Figure 2-1 : schéma de la source plasma.

Le diélectrique est formé d'une seule pièce de plastique (polypropylène) de 0,8 mm d'épaisseur, qu'il est possible de résumer en trois zones : un cylindre de 38 mm de diamètre relié à un premier cône avec un diamètre dégressif de 38 à 6,8 mm, lui-même relié à un dernier cône avec un diamètre dégressif de 6,8 à 3,3 mm. Les diamètres

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

indiqués sont les diamètres extérieurs. Les longueurs correspondantes sont respectivement 65 mm, 10,5 mm et 42 mm. Cette géométrie a été choisie par rapport à des travaux antérieurs du laboratoire sur des lampes DBD basse pression pour la production de lumière. Les électrodes sont placées autour du cylindre et du cône de sortie. Elles sont découpées dans un ruban adhésif en aluminium (3M, largeur 50,8 mm, épaisseur 0,12 mm) et collées à même le diélectrique. Les dimensions des électrodes sont de 21 mm sur le cylindre et de 38 mm sur le cône.

Le gaz est injecté à l'arrière de la source, à travers le cylindre en direction du cône de sortie. Son écoulement est régulé par un débitmètre massique (Bronkhorst High Tech El-Flow™) fonctionnant dans la gamme 0,11 - 21,15 L.min⁻¹. Nous avons utilisé deux types de gaz rares dans ce travail : l'hélium (pureté 6.0 \geq 99,9999%) et le néon (pureté N40 \geq 99,99%) pour des débits respectifs de 1,1 à 6,8 L.min⁻¹ et de 0,3 à 6,2 L.min⁻¹.

Ces gaz ont été choisis pour des raisons essentiellement physiques et pratiques. L'hélium dispose d'une importante littérature dans le domaine des jets de plasma à pression atmosphérique ; cela s'avérera primordial pour la comparaison et la discussion à propos de nos résultats. A l'inverse, le néon est relativement peu étudié dans ce domaine et peu de résultats ont été publiés. Il dispose cependant d'une faible tension de claquage qui facilite l'allumage du plasma. Après des essais préliminaires en présence d'argon, nous avons observé que les tensions nécessaires pour initier une décharge dans l'argon étaient trop fortes et que notre alimentation électrique ne nous permettrait pas une gamme d'investigation suffisante, limitée par sa tension de sortie maximale.

Dans toutes les expériences, "l'électrode avant" (cône) est reliée à la haute tension et "l'électrode arrière" (cylindre) est reliée à la masse. L'alimentation de laboratoire utilisée (A2E Technologies) génère un signal impulsionnel dont la tension peut être ajustée dans la gamme de 0 - 3000 V par deux potentiomètres : un pour ajuster la composante positive du signal (0 à 3kV) et l'autre pour la composante négative (0 à -3 kV). La fréquence est réglable dans la gamme 10 kHz - 100 kHz et le rapport cyclique peut varier de 1 à 50 %. Nous avons travaillé avec un rapport cyclique de 50 %.

La Figure 2-2 présente l'allure typique d'un signal de tension à 2000 V d'amplitude et une fréquence de 20 kHz. A gauche, le signal de tension est tracé sur 60 μ s (un peu plus d'une période) et sur la droite sont présentés des agrandissements du signal de tension lorsqu'un changement d'alternance a lieu. Le signal impulsionnel présente une largeur d'impulsion de 25 μ s pour un rapport cyclique de 50 %.

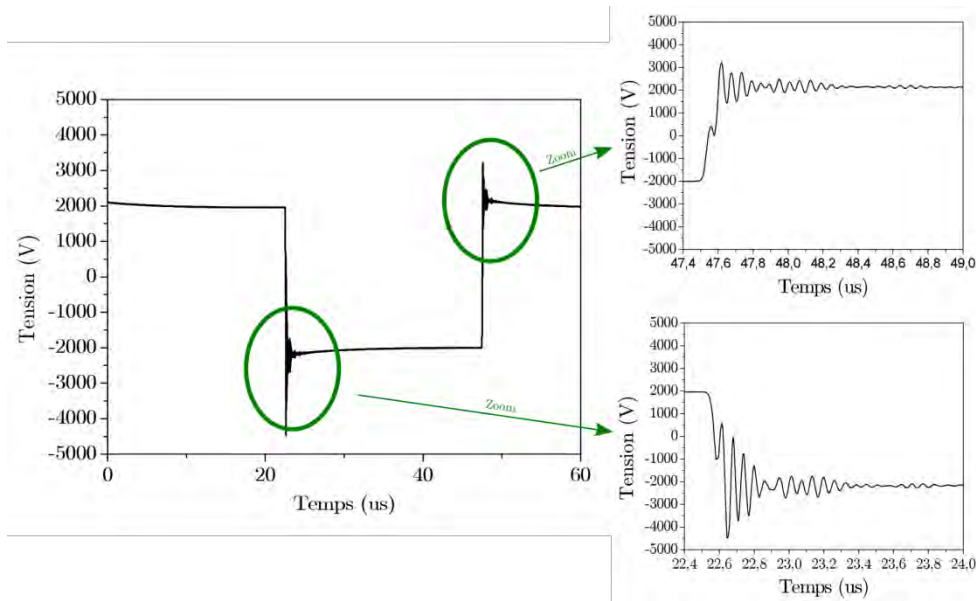


Figure 2-2 : à gauche, signal de tension. A droite, zoom du signal pour l'alternance positive (haut) et l'alternance négative (bas), pour une tension de 2000 V à 20 kHz.

Notons sur la Figure 2-2 la présence d'un régime transitoire non négligeable. Lors du changement de signe de la tension, celle-ci oscille à 15 MHz pendant quelques microsecondes avant d'atteindre la valeur souhaitée. Nous verrons dans les chapitres résultats que ces oscillations ont une influence sur le plasma.

Nous pouvons également remarquer que les régimes transitoires des alternances positives et négatives ne sont pas symétriques. L'alternance positive présente un temps de montée (10 à 90 % de la valeur en régime établi) de l'ordre de 50 ns et un premier dépassement de 60 % environ. L'alternance négative présente un temps de montée de l'ordre de 60 ns et un premier dépassement de 120 % environ. Crête à crête, le temps écoulé total est de l'ordre de 130 ns lors du changement vers l'alternance positive (jusqu'au premier dépassement positif) et de 140 ns lors du changement vers l'alternance négative (jusqu'au premier dépassement). Précisons que, sur l'ensemble des études expérimentales, nous avons toujours eu un dépassement en alternance négative supérieur à celui de l'alternance positive.

Le Tableau 2-1, ci-dessous, résume les conditions de travail pour chacun des gaz de cette étude.

Gaz :	Hélium	Néon
Fréquence :	20 kHz	20 kHz
Tensions :	2000 à 2700 V	900 à 1600 V
Débits :	1,1 à 6,8 L.min ⁻¹	0,3 à 6,2 L.min ⁻¹

Tableau 2-1 : conditions de travail pour l'hélium et le néon.

II – DIAGNOSTICS

Dans ce travail, différents outils de diagnostic sont utilisés afin de caractériser notre source de plasma. Ils rendent possible l'observation et l'étude des processus physiques et chimiques se produisant au sein de la décharge et plus particulièrement dans la plume de plasma. Il est à noter que les diagnostics utilisés sont non intrusifs. Dans cette partie, seront présentés les diagnostics mis en place ainsi que les différents résultats qu'ils peuvent fournir, en commençant par les mesures électriques, puis ensuite par la spectroscopie d'émission optique, et enfin nous présenterons le dispositif d'imagerie. Tous ces éléments sont représentés sur le schéma du dispositif expérimental Figure 2-3.

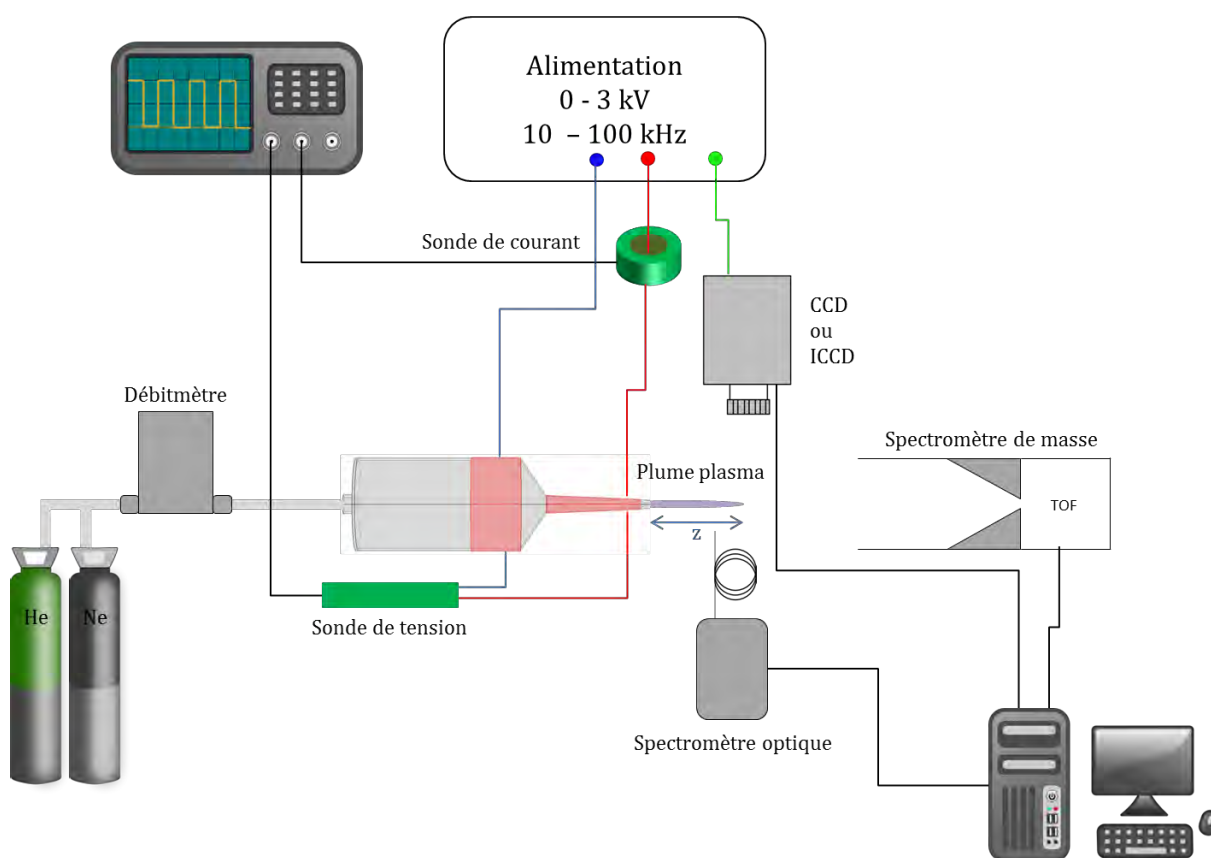


Figure 2-3 : schéma du dispositif expérimental.

II – 1 CARACTERISATION ELECTRIQUE

Une sonde différentielle (Tektronix P5210), de 7 ns de temps de montée, 7 pF de capacité sur chaque entrée et de 50 MHz de bande passante maximale, est utilisée pour mesurer la tension entre les électrodes. Celle-ci peut mesurer des tensions différentielles jusqu'à 5600 V.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

La mesure du courant est effectuée avec un transformateur d'intensité (Pearson modèle 6585) de forme toroïdale permettant de mesurer le courant sans insertion directe dans le circuit. Le corps de la sonde constitue l'enroulement primaire et le câble transportant le courant à mesurer représente l'enroulement secondaire. La sensibilité de la sonde de courant est de 1 V.A^{-1} et le temps de montée est de l'ordre de 1,5 ns. Elle dispose d'une bande passante de 200 MHz avec une fréquence basse d'utilisation de 400 Hz. Les valeurs maximales mesurables sont de 500 A crête et 10 A efficace.

Les sondes sont connectées à un oscilloscope à 4 voies (Tektronix TDS 7104) de bande passante de 1GHz avec une fréquence d'échantillonnage maximale de 2,5 GS/s sur 3 à 4 canaux en simultané. Les signaux électriques sont enregistrés sur 4 périodes (500 000 points) avec une période d'échantillonnage de 400 ps.

Les variations temporelles des signaux de tension et de courant ($V(t)$, $I(t)$) sont enregistrées et permettent de calculer la puissance électrique moyenne injectée dans le dispositif avec la méthode intégrale :

Equation 1 :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V(t).I(t)dt$$

avec T la période du signal de tension, $V(t)$ la tension appliquée, $I(t)$ le courant total mesuré.

II – 2 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE

La spectroscopie d'émission optique est une méthode non intrusive permettant de caractériser la lumière émise par le plasma en fonction de la longueur d'onde. Elle nous permettra de déterminer et de suivre les espèces présentes dans le plasma. En effet, les plasmas hors équilibre peuvent produire des espèces neutres réactives (atomes, radicaux, molécules) et des espèces ionisées (ions positifs, ions négatifs) à température ambiante. Ces particules peuvent ensuite interagir avec des surfaces exposées au plasma par des processus chimiques et/ou physiques.

II-2-1 Principe physique

L'émission lumineuse correspond à des transitions entre différents niveaux d'énergie (états) des atomes et des molécules préalablement excités, ou plus précisément à une transition énergétique d'électrons peuplant leurs couches externes. De fait, lorsqu'une énergie suffisante est fournie à un atome ou à une molécule, ses électrons vont pouvoir utiliser cette énergie pour se placer sur un niveau supérieur. Ce sont surtout les électrons placés sur les couches les plus extérieures de l'atome qui seront concernés par

ces changements d'état. Lorsque l'atome est passé de l'état fondamental à l'état excité, la durée de vie dans cet état étant très courte, il va se désexciter afin de retourner à son état fondamental [1]. Cette désexcitation peut être directe ou peut s'effectuer par étapes et doit respecter certaines règles (transitions permises ou pas).

Dans le cas d'une transition radiative, il y a émission d'un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux concernés et de longueur d'onde inversement proportionnelle. Comme chaque atome possède une signature spectrale spécifique, le spectre des raies d'émission ainsi obtenu permet de revenir à la composition du plasma.

Il faut préciser que dans le cas de gaz atomique, les différents états sont de nature électronique (spectre de raies). Dans le cas de gaz moléculaires, il faut rajouter des états vibrationnels et rotationnels (présence de bandes moléculaires).

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre d'émission optique HR2000+ (Ocean Optics) possédant une gamme spectrale de 200 à 1100 nm. La fente d'entrée de 10 μm est couplée à une fibre optique de 600 μm de diamètre. La résolution spectrale obtenue sur nos spectres est de 0,50 nm.

II-2-2 Spectres intégrés du jet plasma

Dans un premier temps, la fibre optique a été placée face au jet plasma. Cela a permis de réaliser une étude concernant la répartition de l'émission lumineuse en fonction de la longueur d'onde, sur l'ensemble de la plume. A partir de ce type de spectres il a été possible de déterminer les espèces présentes dans les jets de plasma d'hélium ou de néon. Deux exemples de spectres obtenus pour le néon avec deux temps d'intégration différents sont représentés Figure 2-4.

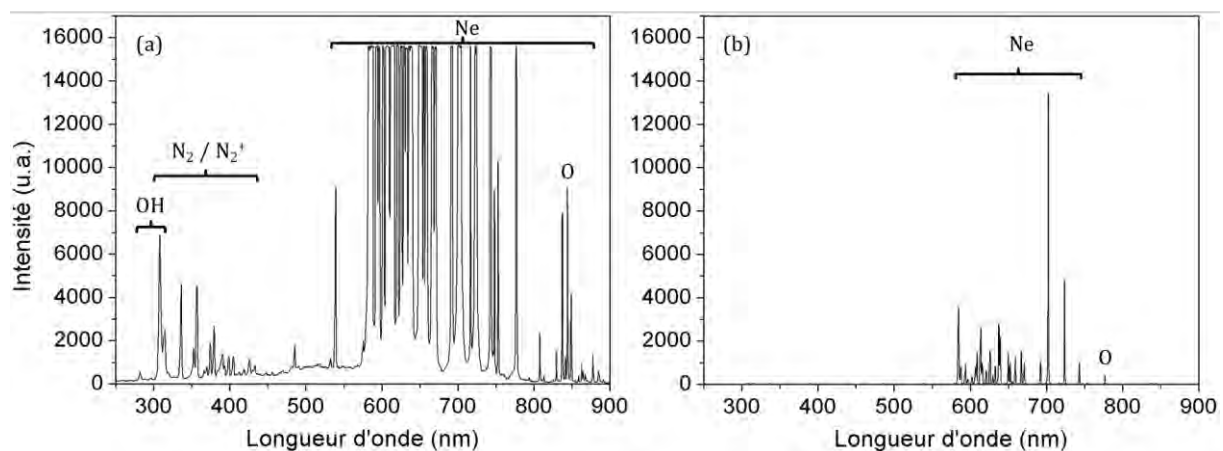


Figure 2-4 : exemples de spectres du néon obtenus à 2,3 L.min⁻¹ et 1400 V, avec des temps d'intégration de 4s (a) et 25 ms (b).

II-2-3 Distribution spatiale 1D des émissions lumineuses dans la plume

Dans un second temps, la fibre optique a été placée sur le côté de la plume (Figure 2-5). La fibre a alors été fixée à un dispositif gradué, permettant une translation linéaire quantifiée suivant un axe donné, afin de caractériser la distribution spatiale des différentes espèces le long du jet de plasma. La position peut être ajustée au dixième de millimètre tout le long de la plume (suivant la direction axiale z). En général, un spectre a été enregistré tous les millimètres à partir de la sortie de la source le long de la plume plasma.

Afin de limiter la zone sur laquelle chaque spectre est enregistré et d'obtenir une meilleure résolution spatiale, nous avons cherché à diminuer l'angle d'ouverture de la fibre optique. Un collimateur permet l'obtention d'une meilleure résolution spatiale ; cependant, dans nos conditions d'expérience à pression atmosphérique, la plume peut subir de légers déplacements et sortir de la zone délimitée par le collimateur. Nous avons opté pour une configuration sans collimateur placée en vis à vis d'une fente. La fente mesure environ 1 mm de large et 20 mm de long. Cette fente est fixée à 20 mm de la fibre et environ 20 mm au-dessus de la plume, ce qui donne une zone latérale observée sur la plume d'environ 4 mm maximum.

La dimension de la zone observée sur la plume a été déterminée à l'aide d'un laser. Une extrémité de la fibre est installée dans le dispositif avec la fente et l'autre extrémité est éclairée avec le laser. Une règle est fixée dans le prolongement de la sortie de la source, à la place de la plume. La zone éclairée par le laser, sur la règle, correspond à la région sur laquelle l'émission lumineuse de la plume sera intégrée spatialement par le spectromètre.

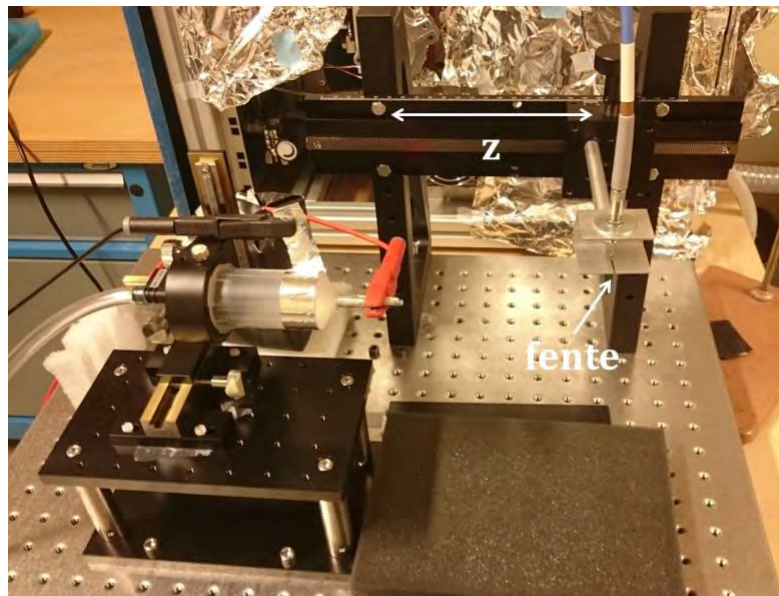


Figure 2-5 : photo du dispositif expérimental pour la mesure de la distribution spatiale des espèces.

Sur la Figure 2-6 est présenté un exemple de résultat de distribution spatiale de l'intensité lumineuse du néon à 703 nm le long de la plume plasma. L'origine pour la position de départ est prise à l'extrémité du cône de sortie de la source.

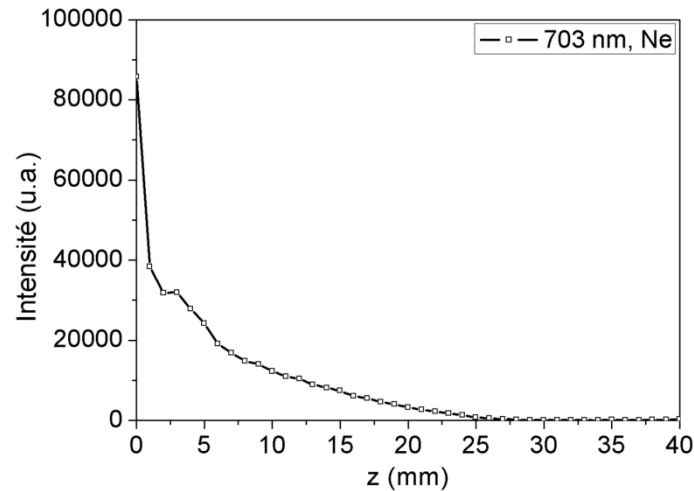


Figure 2-6: exemple de distribution spatiale obtenue pour l'intensité lumineuse du néon à 703 nm suivant z, à 2,3 L.min⁻¹ et 1400 V. Le temps d'intégration est de 110 ms.

II – 3 CARACTERISATION PAR IMAGERIE

Au cours de ce travail, nous avons également cherché à déterminer en 2 dimensions la distribution spatiale et temporelle du front d'ionisation dans un premier temps et des espèces présentes dans le plasma dans un second temps. Pour ce faire, nous avons utilisé un appareil photo équipé d'une matrice CCD (Charge Coupled Device) et une caméra rapide utilisant la technologie ICCD (Intensified Charge Coupled Device) qui peut être couplée à des filtres interférentiels.

II-3-1 Appareil photo CCD

Dans un premier temps nous avons utilisé un appareil photo (Konica Minolta DiMAGE A2) pour observer l'image du jet de plasma intégrée dans le temps et mesurer sa longueur. Il est placé à 90° par rapport au jet. Il est équipé d'un capteur CCD de 8 méga pixels comportant des filtres RGB pour le rendu des couleurs. La position grand angle de l'objectif est de 28 mm et de 200 mm en téléobjectif. Le nombre d'ouverture peut être réglé entre f/2,8 et f/11 en position grand angle et entre f/3,5 et f/11 en position téléobjectif. Le temps d'exposition minimum est de 500 μ s ce qui représente 10 périodes à 20 kHz.

Un capteur CCD est une matrice de photosites qui permettent de discrétiser une scène. Le schéma apparaît Figure 2-7. Chaque photosite correspond à un pixel de l'image finale. Durant le temps d'exposition, les photons incidents à la surface du capteur interagissent

avec le silicium des photosites et ils sont convertis en électrons par effet photoélectrique. Le nombre d'électrons formés par photon dépend de son énergie et le nombre d'électrons collectés par photosite est proportionnel au nombre de photons arrivés à sa surface. Les électrons sont stockés dans des puits de potentiel dont la capacité de stockage dépend de leurs tailles. A la fin de l'exposition, les électrons sont transférés de photosite en photosite jusqu'au registre. Le transfert est illustré par les flèches orange sur les deux colonnes à gauche du schéma Figure 2-7. Le registre est une ligne de photosites horizontale (ou verticale). Les électrons sont ensuite transférés le long de cette ligne jusqu'à son extrémité où ils sont convertis en un signal électrique. Ce dernier est proportionnel au nombre d'électrons. Ce signal analogique est ensuite converti en signal numérique permettant de générer l'image.

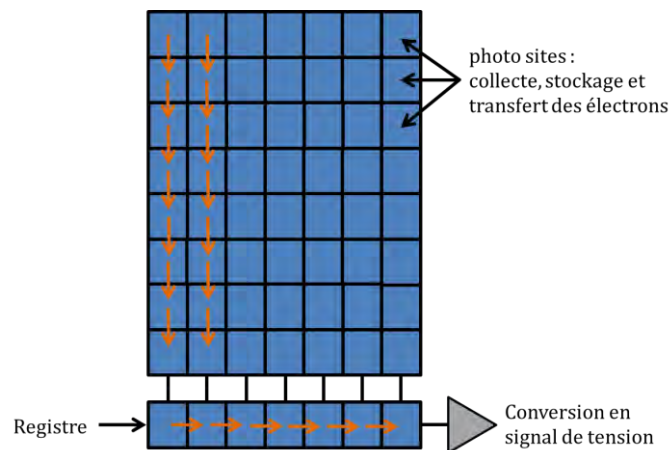


Figure 2-7 : schéma d'un capteur CCD pleine trame, les flèches orange indiquent le transfert des électrons.

Nous avons réalisé une étude en fonction du débit de gaz et de la tension inter électrode pour déterminer l'influence de ces paramètres sur la longueur de la plume. Pour chaque série de mesures, nous nous sommes placés à un débit ou une tension fixe et nous avons fait varier le second paramètre sur la gamme étudiée.

II-3-2 Caméra rapide ICCD

L'appareil photographique ne permet pas de descendre à des échelles de temps suffisamment courtes pour étudier le phénomène de propagation de la plume plasma dont la durée est de quelques nanosecondes. C'est pourquoi dans un second temps, nous avons utilisé une caméra ICCD (Intensified Charge Coupled Device).

Une caméra ICCD dispose d'un système d'amplification en amont du capteur CCD représenté Figure 2-8. Les photons, à leur arrivée sur une photocathode, sont convertis en électrons. Ceux-ci sont ensuite accélérés par application d'un champ électrique dans une galette de micro canaux (Micro Channel Plate ou MCP). Les électrons se multiplient lors de collisions avec les parois de la MCP. A leur arrivée sur un écran fluorescent, les

électrons sont reconvertis en photons. Ils sont ensuite acheminés jusqu'au capteur CCD au travers de fibres optiques ou de lentilles. L'amplification des électrons permet une meilleure sensibilité et ainsi une réduction du temps d'exposition (durée en seconde du signal de tension impulsionnel appliquée sur la photocathode). Cette meilleure résolution temporelle va permettre l'observation de phénomènes très rapides comme la propagation du front d'ionisation.

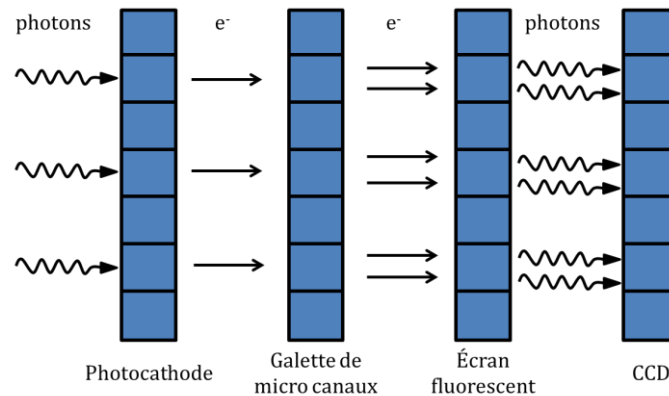


Figure 2-8 : schéma d'une caméra ICCD.

Nous avons utilisé une caméra ICCD Princeton (PIMAX-2K-RB, 1024x1024). Son temps d'exposition minimal est de 3 ns. Elle possède donc une résolution temporelle suffisante pour suivre la propagation du front. Pour l'enregistrement des images, le déclenchement de la caméra est synchronisé sur un signal externe d'amplitude 0-5 V fourni par notre alimentation de laboratoire. C'est un signal carré en phase avec la tension appliquée. Le déclenchement s'effectue sur un front montant de tension. Selon l'alternance étudiée (positive, négative), un délai peut être ajouté avant le déclenchement (0 ou 25 μ s). Pour la quasi-totalité des résultats obtenus avec la caméra, celle-ci se trouve sur le côté de la source plasma mais une étude a également été réalisée avec la caméra en face de la plume de plasma.

La caméra a été couplée à un objectif (AF VR Zoom-NIKKOR 80-400 mm f/4,5 - 5,6 ED) sur lequel nous avons aussi ajouté une bague d'extension. Le dispositif permet d'obtenir des images avec un agrandissement variable allant de 20 pixels par millimètre à un maximum de 66 pixels par millimètre. Le réglage 20 pixels/mm permet l'observation de la plume en entier alors que le second réglage permet de zoomer sur une zone de 15 mm le long de la plume. La propagation du front au moment de son entrée dans l'air ambiant a été étudiée sur les 15 premiers millimètres après la sortie de la source. Un exemple de chaque agrandissement apparaît sur la Figure 2-9.

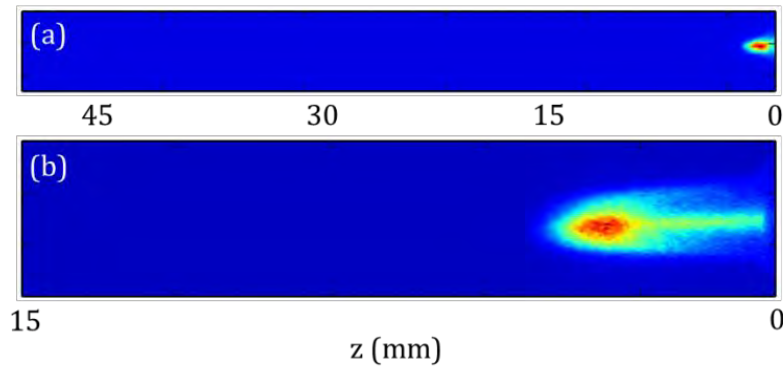


Figure 2-9 : front d'ionisation à 130 ns en alternance positive, pour un temps d'exposition de 10 ns : (a) réglage pour observer la plume en entier et (b) réglage pour observer les 15 premiers millimètres après la sortie de la source, hélium 2,3 L.min⁻¹ et 2400 V.

Différents temps d'exposition ont été utilisés allant de 10 ns, principalement pour observer l'évolution spatio-temporelle du jet, à 25 μ s pour étudier la distribution spatiale de l'émission lumineuse de la plume sur une demi-période et ainsi réaliser une étude en fonction des alternances (positive, négative) de la tension appliquée. Plus les temps d'exposition choisis sont courts plus il faut accumuler pour observer correctement le phénomène. La reproductibilité des décharges, vérifiée expérimentalement, permet de remonter à l'évolution spatio-temporelle du jet.

La Figure 2-10 montre un exemple d'images obtenues à la caméra pour différents temps d'exposition. Les images (a)-(d) ont été enregistrées avec des temps d'exposition de 10 ns. Ces images correspondent à différents instants de la propagation du front d'excitation et d'ionisation. L'image (e) est intégrée sur 25 μ s, il s'agit de l'émission du plasma à la sortie de la source, intégrée sur l'alternance positive.

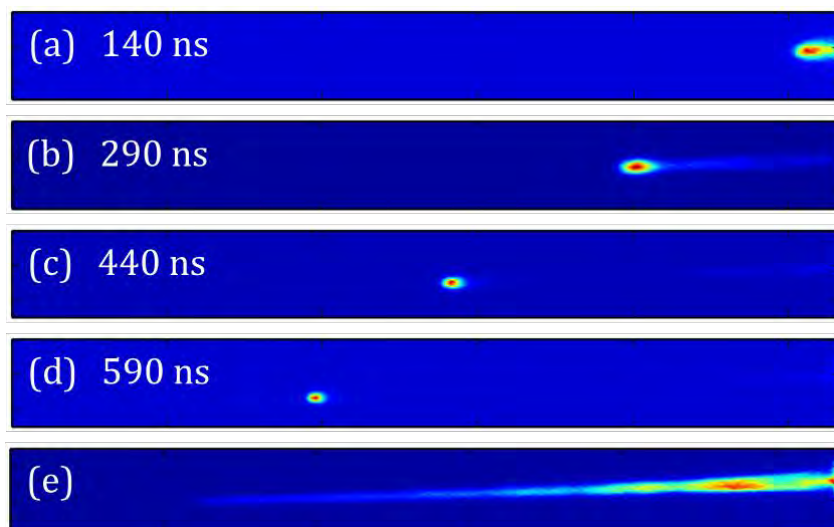


Figure 2-10 : images de la décharge dans l'hélium à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹ durant l'alternance positive : (a)-(d) temps d'exposition de 10 ns à différents instants de la propagation, (e) temps d'exposition de 25 μ s.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

A partir de ces images (Figure 2-10), il est possible d'extraire des informations résolues temporellement de l'évolution de l'intensité du jet. Il est également possible de suivre l'évolution de la vitesse du front au cours de son déplacement. A cet effet, les intensités des pixels d'une même colonne sont sommées et la colonne ayant la plus grande valeur est considérée comme étant la position z du front à l'instant considéré. Ayant cette information pour chaque image, il est possible de retourner à la vitesse instantanée du front.

Enfin, dans la partie état de l'art, la forme annulaire, adoptée par le jet lors de sa propagation à l'air libre, a été abordée. Afin d'étudier ce phénomène, la caméra a été déplacée face à la source. Cette étude a été menée pour chaque gaz pour un couple tension-débit unique.

II-3-3 Imagerie filtrée en longueur d'onde

L'imagerie filtrée en longueur d'onde offre la possibilité de suivre préférentiellement l'évolution spatio-temporelle de certaines espèces. Dans ce travail, nous avons utilisé des filtres interférentiels de bande passante 10 nm (Thorlabs) centrée autour d'une valeur de longueur d'onde spécifique des espèces à observées. En fonction des raies observées sur les spectres d'émission, nous avons choisi des filtres correspondant aux émissions de N_2 , N_2^+ et O pour l'air ambiant et de He ou Ne selon le gaz employé pour initier la décharge. Les caractéristiques des filtres utilisés sont résumées dans le Tableau 2-2, ci-dessous.

<u>Valeur nominale du filtre</u>	<u>Valeur réelle du filtre</u>	<u>Bande passante</u>	<u>Longueur d'onde</u>	<u>Transitions observées pour différentes espèces</u>
380 nm	380 nm	10 nm	380 nm	N_2 , $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,2)$
390 nm	390 nm	10 nm	390 nm	N_2^+ , $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+(0,0)$
590 nm	586 nm	10 nm	587 nm	He, $3d^3D_{1,2,3} - 2p^3P_{0,1,2}^0$
			584 nm	Ne, $3p[1/2]_0 - 3s[1/2]_1$
700 nm	700 nm	10 nm	703 nm	Ne, $3p[1/2]_1 - 3s[3/2]_2^0$
780 nm	777 nm	10 nm	777 nm	O, $3p^5P_{1,2,3} - 3p^5S_2^0$

Tableau 2-2: liste des filtres utilisés ; pour chaque filtre sont indiquées : sa valeur nominale, sa valeur réelle, sa bande passante centrée autour de la valeur réelle du filtre, la longueur d'onde de l'espèce suivie et la transition correspondante.

Un exemple de courbe de transmission d'un filtre est présenté sur la Figure 2-9.

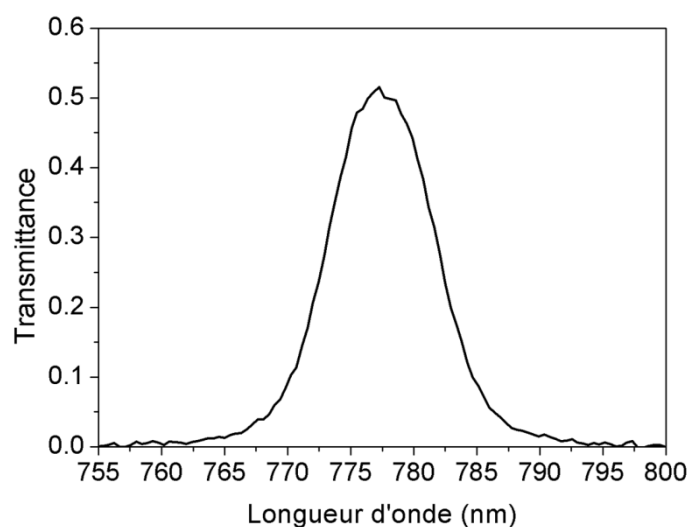


Figure 2-11 : courbe de transmission d'un filtre interférentiel (FB780-10 Thorlabs) de longueur d'onde nominale 780 nm, la largeur du pic à mi-hauteur est de 10 nm.

L'utilisation de ces filtres permet d'observer et d'étudier indépendamment les espèces contenues dans le jet lors de la propagation du front dans l'air ambiant. Les images filtrées permettent aussi, pour un instant donné, de faire la cartographie des zones occupées par chaque espèce dans le front. Cependant les filtres ne possèdent pas la même atténuation, c'est pourquoi les comparaisons effectuées entre les résultats des différents filtres ne peuvent être que qualitatives.

III - SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL

La caractérisation de notre source plasma a également pour objectif le couplage de cette source à un spectromètre de masse à temps-de-vol (Time-Of-Flight Mass Spectrometer ou TOF-MS). Il s'agit alors de tester et d'évaluer les capacités de la source à ioniser des échantillons afin d'en déterminer la composition à l'aide du spectromètre de masse. Dans un premier temps, l'étude s'effectue dans l'air ambiant sans échantillon puis avec un échantillon volatil.

III-1 PRESENTATION DU TOF-MS

Le spectromètre de masse (MS) est un outil qui détecte les ions et les distingue en fonction de leur rapport masse sur charge. Il est donc couplé à une source d'ionisation. Nous avons utilisé un TOF-CI-MS (Time-Of-Flight Chemical Ionisation Mass Spectrometer) de TOFWERK dont la source d'ionisation d'origine a été retirée. L'un des avantages du TOF est de fournir des spectres contenant l'ensemble des éléments détectables simultanément.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-12. Le TOF-MS peut se découper en plusieurs zones.

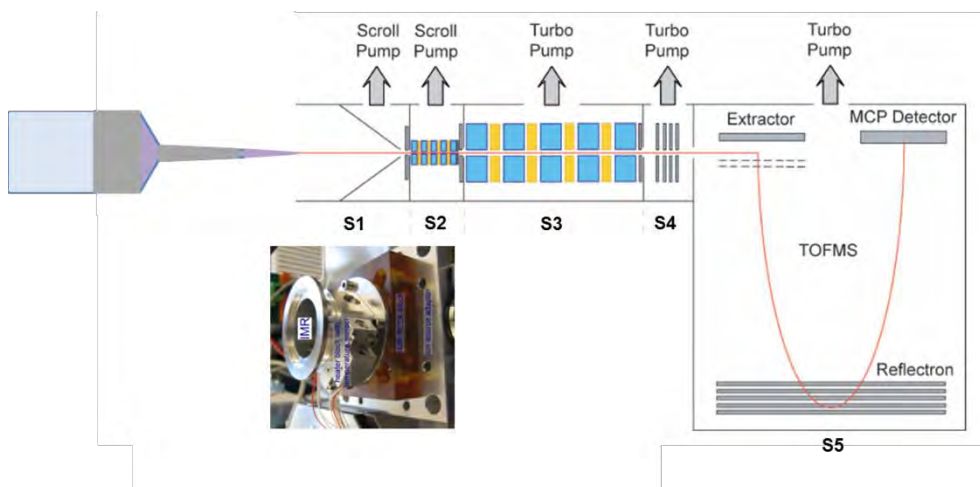


Figure 2-12 : schéma de la source plasma avec le spectromètre de masse.

La zone S1 se nomme IMR (Ion Molecule Reaction chamber). Il s'agit d'une chambre d'ionisation où se rencontre l'analyte introduit face à son entrée et les ions réactifs introduits sur le côté dans le cas d'une ionisation par la source polonium. Dans notre cas, la plume est placée face à la source et c'est également là que l'échantillon est introduit. L'IMR n'est plus alors une chambre d'ionisation mais une entrée à pression atmosphérique par laquelle les ions pénètrent dans le TOF-MS. Une photo de l'entrée de l'IMR est également présente sur la Figure 2-12, le diamètre de l'IMR est de 40 mm.

Les ions vont ensuite traverser une interface composée des zones S2, S3, S4. Il s'agit de trois étages de pression distincte permettant de descendre depuis la pression atmosphérique dans l'IMR à un vide secondaire maintenu à 10^{-6} mbar dans l'analyseur du TOF-MS (S5). Ces chambres disposent de systèmes d'optique ionique pour favoriser le transfert des ions tout en éliminant les espèces neutres.

Lorsqu'ils pénètrent dans l'analyseur les ions sont accélérés par une impulsion de tension continue appliquée dans la région d'extraction. Ils dérivent ensuite dans une zone sans champ (zone de vol) jusqu'au réflectron à partir duquel ils sont redirigés vers le détecteur MCP (Multi Channel Plate). Le réflectron permet de corriger la dispersion en énergie cinétique des ions ayant le même rapport masse sur charge. Le temps nécessaire aux ions pour parvenir de la région d'extraction au détecteur permet de les discriminer en fonction de leurs rapports masse sur charge. Les ions les plus légers sont les premiers à atteindre le détecteur et les ions les plus lourds sont les derniers. Les signaux enregistrés sur le détecteur ont une précision de 0,5 ps pour des temps de vol de l'ordre de 1 à 50 μ s. Les spectres de masse sont moyennés et enregistrés toutes les secondes (fréquence maximale de 80 à 40 kHz selon l'utilisation de câbles respectivement courts ou longs). Seuls les ions présents dans la région d'extraction au moment de l'impulsion

de tension sont enregistrés. Ainsi un ion passant entre deux impulsions ne sera pas comptabilisé. Précisons que dans le cas d'un spectre de masse il est usuel de parler de pics et non de raies comme dans le cas de spectres optiques.

Il existe deux modes d'utilisation pour le TOF-MS:

- le mode positif qui permet l'observation des ions positifs,
- le mode négatif permettant l'observation des ions négatifs.

La Figure 2-13 présente un exemple de spectre de masse obtenu dans l'air pour le mode positif avec le néon comme gaz de décharge.

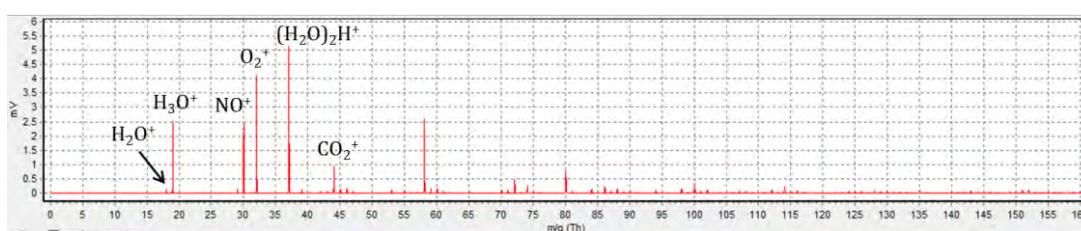


Figure 2-13 : spectre de masse des ions positifs obtenu dans l'air avec le néon comme gaz de décharge.

Le logiciel d'acquisition du TOF-MS permet de suivre l'évolution temporelle des rapports masse sur charge de notre choix et donc des espèces correspondantes. Cette fonction d'affichage permet l'étude directe de l'influence de la distance entre le spectromètre de masse et la source, il s'agit d'un paramètre important de la détection.

III-2 INTRODUCTION DE L'ÉCHANTILLON

Dans un premier temps, l'étude du couplage de la source plasma et du TOF-MS a été menée sans échantillon afin d'acquérir des spectres des espèces de l'air ionisées par la plume, pour les modes positif et négatif. Les paramètres d'utilisation de la plume avec le TOF-MS ont été fixés à 2,3 L.min⁻¹ et 2400 V (puis 2000 V à cause des perturbations dues à l'alimentation) en présence d'hélium et à 2,3 L.min⁻¹ et 1400 V en présence de néon.

III-2-1 Test qualitatif

Dans un second temps, une étude est menée avec des échantillons volatils. Tout d'abord, nous avons testé la capacité de la source à les ioniser. Différents échantillons volatils sont disposés dans une coupelle directement placée sous la plume devant l'entrée de l'IMR conformément au schéma présenté sur la Figure 2-14. Comme nous le verrons dans la partie résultat, la source s'est révélée efficace à ioniser les échantillons testés.

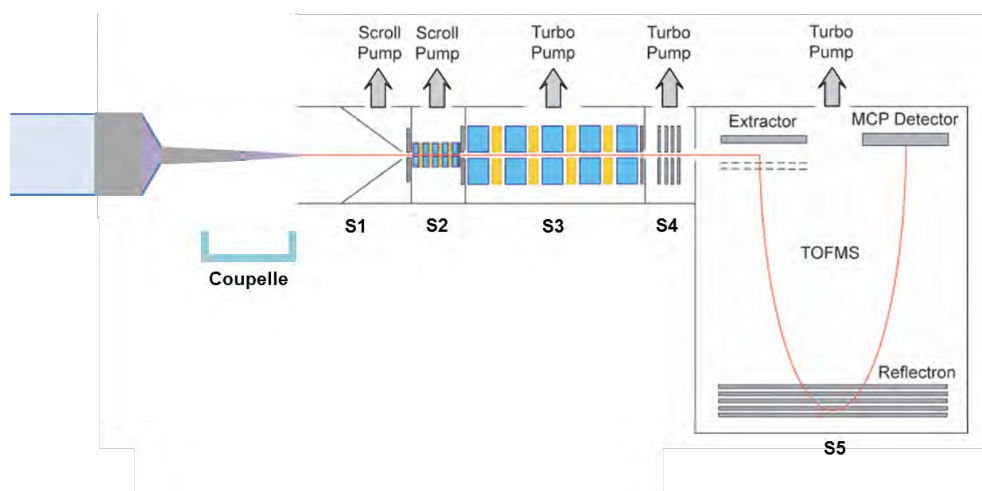


Figure 2-14 : schéma de la source avec une coupelle pour les échantillons.

III-2-2 Mesure semi-quantitative

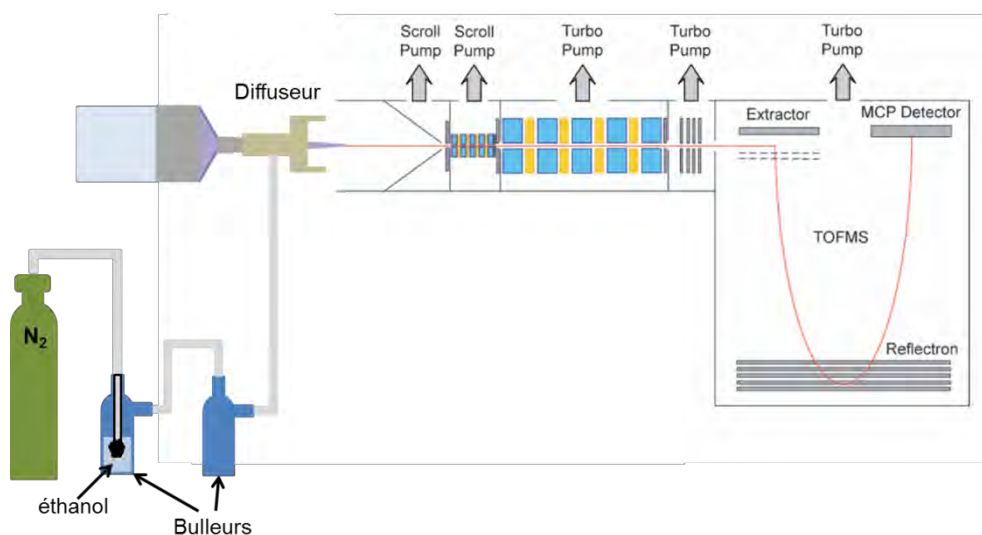


Figure 2-15 : schéma du dispositif d'analyse.

Un nouveau dispositif a ensuite été mis en place afin de mener une étude semi-quantitative d'un échantillon volatil. Il est présenté sur la Figure 2-15. Deux bulleuses sont placées en série et alimentées par un flux d'azote. Le schéma d'un bulleur est présenté sur la Figure 2-16 (a). Il est composé d'un flacon présentant une ouverture latérale de sortie et une ouverture supérieure d'entrée dans laquelle est introduit un tube de verre. L'extrémité du tube de verre, plongée dans l'analyte, se termine par une structure microporeuse. L'azote est injecté dans le tube et soufflé dans l'échantillon sous forme de petites bulles favorisant l'évaporation de l'échantillon. L'azote est régulé par un débitmètre Bronkhorst (High Tech El-Flow™) ajustable entre 10 et 500 mL.min⁻¹. Le

débit optimal a été déterminé grâce à une étude paramétrique. Le premier bulleur contient l'échantillon et le second permet d'éviter des projections de gouttelettes dans le TOF-MS. Les molécules d'analyte volatil sont aéroportées par le flux d'azote jusqu'au diffuseur fixé à l'extrémité de la source. Il est percé de 6 trous sur sa face avant, en direction de la plume (Figure 2-16(b)). Ce système permet d'acheminer le flux d'azote et d'analyte gazeux de manière régulière dans l'atmosphère directe autour du jet. Le TOF-MS est placé directement en face de la plume et du diffuseur.

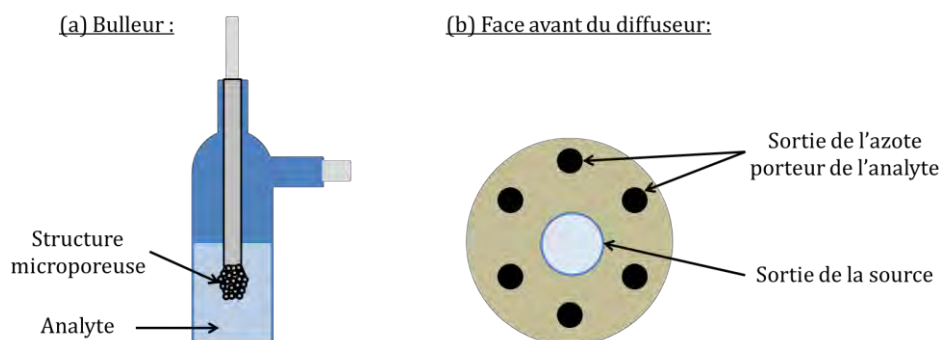


Figure 2-16 : schéma d'un bulleur (a) et de la face avant du diffuseur (b).

L'éthanol a été choisi comme échantillon pour tester le dispositif. Il s'agit d'éthanol absolu (pureté > 99 %). Afin d'obtenir une courbe de calibration, il a été dilué dans des proportions de 1 % à 85 %. Pour chaque dilution, les spectres de masse ont été enregistrés durant 5 minutes. Entre chaque dilution, un flux de 500 mL.min⁻¹ d'azote a été envoyé dans le bulleur pendant 2 minutes et sans liquide. Les mesures ont été effectuées en continu et les valeurs obtenues pour les ions d'intérêt moyennées sur les 5 minutes correspondant à chaque dilution. A partir de ces résultats, une courbe de calibration a été obtenue. Afin de vérifier la pertinence de notre calibration, trois échantillons de même concentration inconnue ont été placés tour à tour dans le bulleur et la courbe de calibration a été utilisée pour en déterminer la concentration. La courbe de calibration ainsi obtenue n'est cependant pas absolue et doit être effectuée dans la même journée que l'analyse de l'échantillon inconnu.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

RÉFÉRENCES :

- [1] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley and sons. 1980.

CHAPITRE 3 : RESULTATS - HELIUM

Ce chapitre est consacré à l'étude de la plume de plasma obtenue avec l'hélium comme gaz de décharge. L'étude se concentre sur la propagation du jet et les espèces réactives produites par le plasma lorsqu'il s'étend à l'air libre.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la propagation du jet. Elle commencera par l'évolution de la longueur de la plume en fonction de la tension appliquée et du débit de gaz (capteur CCD). Puis grâce à la caméra ICCD, nous étudierons les différentes phases de la décharge sur une période entière, les décharges dans chaque alternance ainsi que le canal qui perdure après "l'extinction" des décharges. Pour chaque type de décharge, l'évolution de son intensité et de sa vitesse seront étudiées. Nous observerons également la forme annulaire adoptée par la décharge vue de face.

Lors de sa propagation, le plasma génère des espèces neutres réactives (atomes, radicaux, molécules) et des espèces ionisées (ions positifs, ions négatifs). Il crée ainsi un milieu chimiquement riche. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de ces espèces qui seront observées par spectroscopie optique et par imagerie filtrée en longueurs d'onde. Leurs distributions spatiales et temporelles seront étudiées.

Certaines espèces ne sont pas observables optiquement, nous présenterons les résultats obtenus avec le spectromètre de masse afin d'identifier les ions produits dans l'air ambiant.

I – CARACTERISTIQUES GENERALES DU JET

Cette partie concerne la caractérisation du jet. Ces résultats d'imagerie comprennent les mesures enregistrées avec le capteur CCD (appareil photo) et celles réalisées avec la caméra ICCD. Elles seront utilisées pour étudier la propagation de la plume.

I-1 IMAGERIE CCD

I-1-1 Description générale de la plume d'hélium

L'appareil photo est un outil de diagnostic peu résolu temporellement, son temps d'exposition minimum est de 500 μ s, soit 10 périodes du signal de tension à 20 kHz. Il a

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

cependant permis une première étude de la plume. La plume plasma est un phénomène lumineux visible à l'œil nu, il est donc possible dans un premier temps, sans tenir compte du phénomène de propagation du front d'ionisation qui se produit à des échelles de l'ordre de la nanoseconde, d'effectuer une étude à partir de l'appareil photo. Cette étude préliminaire porte sur la plume entière intégrée temporellement et cette partie traite de la description générale du jet.

La Figure 3-1 présente la photo d'une plume de plasma obtenue à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. A gauche de la photo, la sortie de la source est bien visible. Son extrémité est choisie comme origine de l'axe de propagation (Oz) du jet. Le plasma initié dans l'hélium à l'intérieur de la source s'étend ensuite à l'air libre sous la forme d'un jet effilé. Sur cette photo, nous avons mesuré une longueur de plume de 37 mm. Après la sortie de la source, le diamètre du jet décroît rapidement, il est de l'ordre de 1,5 mm à la position $z = 0$ et n'est plus que de 0,7 mm à $z = 10$ mm.

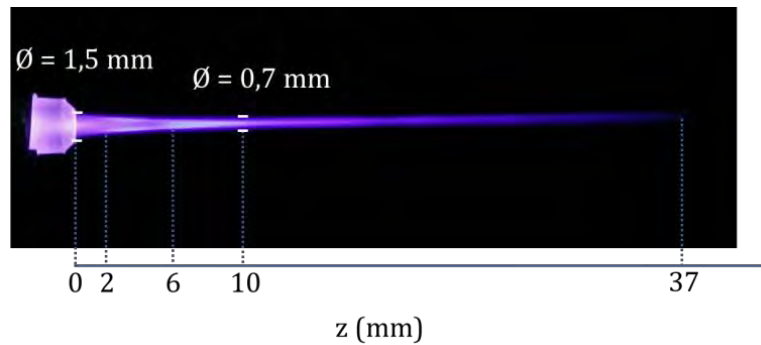


Figure 3-1 : photographie de la plume d'hélium, à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹.

Visuellement, il apparaît que la plume change de couleur suivant la direction axiale, de mauve à violet. A l'intérieur de la source ainsi qu'à proximité de la sortie du tube, de $z = 0$ à $z = 2$ mm, la plume est mauve (violet-rose). Ces émissions sont majoritairement dues à l'hélium, elle est la seule espèce présente dans la source, hormis quelques impuretés. Après deux millimètres dans l'air, la circonférence du jet devient violette alors que le centre conserve sa couleur mauve, cette zone s'étend sur 4 mm. Cette observation visuelle rappelle la forme annulaire du front d'ionisation en sortie de source observée par différents groupes [1]–[4]. Au-delà de cette zone, la plume devient totalement violette, couleur qui, comme nous le verrons dans la suite, est principalement due aux émissions de l'azote. Ces changements de couleurs indiquent des changements dans la composition du jet lors de sa propagation dans l'air ambiant.

Lors des expériences, il a été observé que l'environnement (par exemple le taux d'humidité dans l'air) pouvait avoir une incidence sur la longueur de la plume. L'étude en fonction de ces paramètres n'a pas été effectuée, mais les mesures ont été reproduites différents jours et les mêmes tendances ont toujours été observées.

I-1-2 Influence du débit de gaz sur la longueur de la plume

Le débit de gaz joue un rôle primordial dans la propagation du jet dans l'air. En dessous d'une valeur seuil, 0,4 L.min⁻¹ pour notre dispositif, le jet ne se propage pas. Pour de trop fortes valeurs de débit, la plume devient instable et ne se propage plus que sur une courte distance. Les longueurs de plume, mesurées à partir des photos à différents débits et pour une tension appliquée constante de 2400 V, ont été reportées sur la courbe Figure 3-2. À droite de la courbe apparaissent des photos illustrant l'effet du débit de gaz sur la longueur.

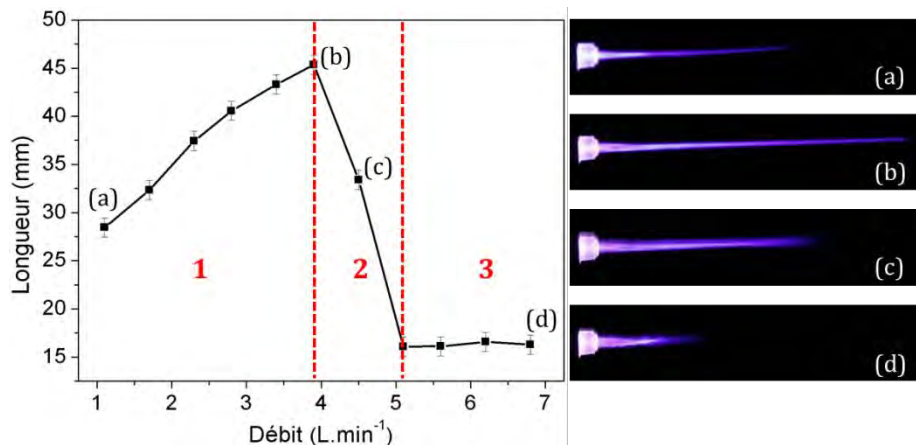


Figure 3-2 : à gauche, longueur de la plume de plasma en fonction du débit pour une tension fixe de 2400 V. À droite, photos de la plume pour différents débits de gaz (1,1 ; 3,9 ; 4,5 et 6,8 L.min⁻¹).

Sur la Figure 3-2, la longueur du jet augmente avec le débit de gaz jusqu'à atteindre un maximum de 45 mm pour un débit de 3,9 L.min⁻¹, débit optimal à 2400 V. Si le débit augmente au-delà de cette valeur, la longueur du jet décroît brutalement. Pour des débits supérieurs à 5,1 L.min⁻¹, la plume conserve une longueur fixe de 16 mm. Ces résultats présentent les mêmes tendances que celles observées par d'autres groupes de recherche [2], [5]–[8].

A partir des observations expérimentales et en comparant nos résultats à ceux publiés dans la littérature, il est possible de définir trois zones qui correspondent aux régimes d'écoulement, les zones 1-2-3 en rouge sur la Figure 3-2. Dans la zone 1, l'écoulement est laminaire, la longueur de la plume augmente quasi-linéairement avec le débit de gaz et son aspect général, visible sur les photos (a) et (b), est celui d'une aiguille de faible diamètre. La zone 2 correspond au régime transitoire laminaire à turbulent, la plume commence à se raccourcir. Sur la photo (c), le bout de la plume présente un aspect diffus en raison des perturbations qui apparaissent à son extrémité. Enfin, dans la zone 3, le régime est totalement turbulent, la plume est courte et sa longueur n'évolue plus avec le débit. Pour un régime turbulent, Xiong et al. [7] expliquent que la distribution d'hélium le long du jet est instable en raison des turbulences qui apparaissent lors de son mélange

dans l'air le long de l'axe z. Ce qui conduit à l'instabilité du jet et à son raccourcissement. Dans le cas laminaire, la distribution d'hélium est stable. Les mesures de la longueur de la plume en fonction du débit de gaz ont été répétées pour 2000 V, 2200 V et 2600 V et des allures similaires ont été obtenues.

Pour définir les différentes zones, nous avons calculé le nombre de Reynolds en sortie de source à partir de l'équation suivante :

Equation 2 :

$$Re = \frac{v_{gaz} L}{\nu}$$

où v_{gaz} est la vitesse du gaz, L correspond à la dimension caractéristique du système, c'est-à-dire dans ce cas le diamètre interne de la source à sa sortie et ν la viscosité cinématique de l'hélium ($\nu = 1,2.10^{-4} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Juste à la sortie de la source, nous considérons que le mélange avec l'air ne s'est pas encore produit et qu'il s'agit d'hélium pur. Le tableau suivant résume les nombres de Reynolds obtenus pour les différents débits.

Débit (L.min ⁻¹)	1,1	1,7	2,3	2,8	3,4	3,9	4,5	5,1	5,6	6,2	6,8
Re	108	168	228	282	342	390	450	510	558	618	678

Tableau 3-1 : nombre de Reynolds pour différents débits d'hélium, à 2400 V.

En tenant compte de la Figure 3-2 et du tableau ci-dessus, il apparaît que le régime est laminaire pour des nombres de Reynolds $Re < 390$, transitoire pour $390 < Re < 510$ et turbulent pour $Re > 510$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles publiées dans la littérature pour des jets de plasmas générés avec des sources de géométries légèrement différentes [7], [9].

Dans le cas d'un écoulement laminaire, Xiong et al. [7] et Jomaa [10] ont lié la longueur de la plume à la fraction molaire d'hélium présente dans le jet. En sortie de source, la fraction molaire d'hélium est de 1 (100 % d'hélium) au centre de la plume. Cette valeur décroît le long du jet au fur et à mesure que la distance par rapport à la sortie de la source augmente, cela est dû à sa dilution dans l'air ambiant. Dans le cas laminaire, lorsque le débit de gaz (vitesse du gaz) augmente, la proportion d'hélium à une position fixe du jet augmente également. Ces groupes ont déterminé qu'une valeur minimale quasi constante de la fraction molaire d'environ 0,5 est nécessaire pour maintenir la propagation de la plume. Clément et al. évaluent quant à eux que c'est pour une fraction massique inférieure à 0,5 que la plume cesse de se propager [11]. Toutefois, il est à noter que Karakas et al. obtiennent une fraction molaire minimale qui augmente avec le débit de gaz [5]. Cette différence peut résulter de conditions électriques différentes des autres groupes : largeur de l'impulsion, fréquence ou amplitude du signal.

Les résultats, observés avec notre source et issus de la littérature, montrent le rôle primordial de l'hydrodynamique de l'écoulement du mélange gazeux. Le canal formé par l'hélium guide le jet de plasma lors de sa propagation [7], [8], [10]–[13]. Plusieurs auteurs parlent à ce titre de « streamer guidé » [10], [11], [13], car contraint de se déplacer dans un milieu imposé par les conditions d'écoulement du gaz.

I-1-3 Influence de la tension appliquée sur la longueur de la plume

La tension appliquée, à l'instar du débit de gaz, induit des modifications sur la longueur de la plume. Pour un débit de gaz donné, nous avons mesuré la longueur de la plume à différentes tensions, comprises entre 2000 V et 2700 V. Ces mesures ont ensuite été répétées pour différents débits. Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 3-3.

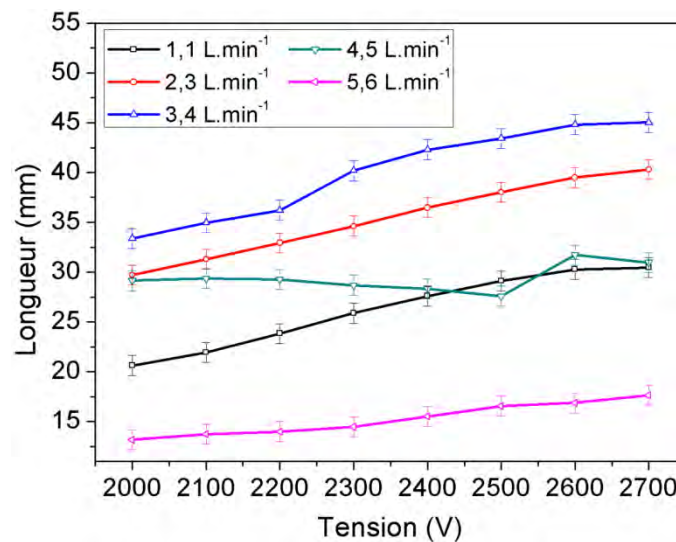


Figure 3-3 : longueur de la plume en fonction de la tension appliquée pour des débits de 1,1 à 5,6 L.min⁻¹.

L'évolution de la longueur en fonction de la tension a été représentée pour cinq débits. Les trois premiers correspondent à un écoulement dans un régime laminaire (1,1 L.min⁻¹ ; 2,3 L.min⁻¹ ; 3,4 L.min⁻¹), 4,5 L.min⁻¹ correspond au régime transitoire et 5,6 L.min⁻¹ au régime turbulent.

Lorsque le régime est laminaire la longueur du jet augmente avec la tension appliquée. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [2], [5], [8], [14], [15]. A 1,1 L.min⁻¹, la longueur augmente de 21 à 31 mm entre 2000 V et 2700 V. Cette évolution est linéaire entre 2000 V et 2500 V. Dans cette gamme, l'accroissement de longueur est de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mm.V⁻¹. A 2,3 L.min⁻¹, la plume s'allonge de 30 à 40 mm lorsque la tension varie de 2000 V à 2700 V. La longueur augmente linéairement de 2000 V à 2600 V avec une pente de $1,7 \cdot 10^{-2}$ mm.V⁻¹. A 3,4 L.min⁻¹, la longueur varie de 33 à 45 mm entre 2000 V et 2700 V. L'évolution est linéaire entre 2000 V et 2200 V avec une pente de

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$. Pour chacun de ces débits de gaz, nous observons une saturation de la longueur aux tensions les plus élevées, marquée par un infléchissement des courbes.

Dans le cas du régime transitoire ($4,5 \text{ L.min}^{-1}$), la longueur varie peu. Elle reste comprise entre 28 et 32 mm. Il semble que la longueur diminue de 2000 V à 2500 V avant d'augmenter à 2600 V. Cependant dans le cas du régime transitoire, la longueur de la plume varie en permanence (visuellement) et, il est probable que cette évolution soit due aux instabilités dans le jet et donc à la mesure, plutôt qu'à l'influence de la tension.

A $5,6 \text{ L.min}^{-1}$, le régime est totalement turbulent, la plume est nettement plus courte que pour les autres débits. Nous remarquons que dans ce cas, la longueur de la plume augmente avec la tension à l'instar du régime laminaire, cependant cet accroissement est limité, la longueur passe de 13 à 18 mm entre 2000 V et 2700 V. Cette évolution ne semble pas linéaire. Les cas transitoires et turbulents ne seront pas étudiés dans la suite de ce travail.

La propagation de la plume apparaît comme un phénomène conduit électriquement. Il est défini comme un streamer, guidé par le jet d'hélium [12], [13]. Il est généré entre le plasma présent à la sortie de la source, dont le potentiel dépend de celui appliqué à l'électrode de tension (électrode avant), et l'air environnant à un potentiel flottant proche de 0. Le potentiel dans le diélectrique est inférieur à la tension appliquée sur l'électrode. Pour un jet se propageant dans un régime laminaire, Bœuf et al. ont montré par simulation que le potentiel au niveau de la tête du streamer chute lors de sa propagation dans l'air ambiant et ce, de façon linéaire avec la distance à l'électrode. Le potentiel décroît jusqu'à atteindre une valeur limite au-delà de laquelle le jet cesse de se propager. La distance ainsi atteinte correspond à la longueur de la plume observée [13]. Lorsque la tension appliquée augmente, la distance parcourue par la plume augmente également car le potentiel minimum, permettant la propagation du jet, est atteint plus loin par rapport à la sortie de la source. En considérant que la valeur limite de potentiel est atteinte à l'extrémité de la plume et que la décroissance du potentiel est linéaire, il est possible d'évaluer la chute de potentiel dans notre jet. A $1,1 \text{ L.min}^{-1}$, l'allongement de la plume est linéaire entre 2000 V et 2500 V suivant une pente de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$, en inversant cette valeur nous obtenons une chute de potentiel de 625 V.cm^{-1} . A $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ et pour un allongement linéaire de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$ entre 2000 V et 2600 V, nous mesurons une chute de potentiel de 588 V.cm^{-1} . Ces valeurs sont du même ordre que celles obtenues par Bœuf et al. [13] et Douat [15].

Dans le cas du régime laminaire, notons que les courbes présentent une saturation de la longueur au-dessus d'une certaine valeur de la tension appliquée, 2500 V à $1,1 \text{ L.min}^{-1}$, 2600 V à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ et 2300 V à $3,4 \text{ L.min}^{-1}$. Cette saturation est liée à l'aspect hydrodynamique du jet. Une fois la fraction molaire minimale d'hélium nécessaire à la propagation du jet atteinte, l'augmentation de la tension appliquée ne permet plus d'augmenter la longueur du jet efficacement [10]. Karakas et al. ont déterminé que la fraction molaire minimale d'hélium diminue avec l'augmentation de la tension (à un

débit fixe). Cette diminution sature à environ 0,45 pour les tensions les plus élevées entraînant une saturation de la longueur du jet [5].

Les expériences visant à étudier la longueur du jet de plasma ont permis de mettre en évidence l'influence de la tension sur la longueur et ce en accord avec les résultats publiés dans la littérature. Pour obtenir la plume la plus longue, il faut se trouver dans le cas d'un régime laminaire, de préférence proche du débit optimal, et que la tension appliquée soit la plus élevée possible avant saturation.

I-2 IMAGERIE PAR CAMERA RAPIDE ICCD

I-2-1 Introduction

Les photos observées précédemment sont intégrées dans le temps sur plusieurs périodes (10 minimum) et ne permettent donc pas de visualiser la propagation de la décharge au cours d'une période. De plus, il a été observé dans la partie électrique qu'une série de pics de courant se produit à chaque changement d'alternance donnant parfois naissance à plusieurs décharges par période. Afin d'étudier la propagation de chacune des décharges, nous utilisons une caméra ICCD, placée à 90° par rapport à la plume.

La Figure 3-4 présente des images de la décharge se produisant durant l'alternance positive (a), et négative (b), intégrées sur une demi-période (25 μ s à 20 kHz). Les électrodes en aluminium ont été remplacées par des électrodes conductrices transparentes afin de visualiser les plasmas générés non seulement à l'extérieur de la source mais aussi à l'intérieur.

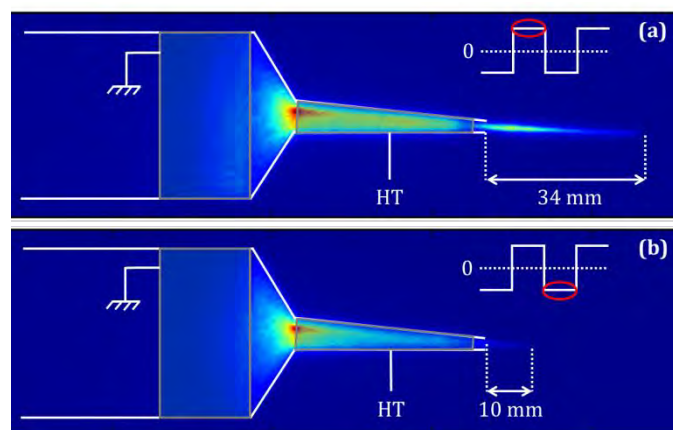


Figure 3-4 : images de la décharge pour les alternances positive (a) et négative (b) de la tension, à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les images sont intégrées sur 25 μ s.

Des similitudes apparaissent entre les images obtenues pour les alternances positive et négative. Dans les deux cas, l'émission dans la source est plus intense à la jonction entre les deux cônes, au niveau de l'extrémité amont de l'électrode de tension. De plus, pour

les deux décharges, le plasma est visible le long du cône de sortie de la source et un faisceau de plasma apparaît à l'air libre.

Des différences sont également visibles entre ces deux décharges. La plume positive est plus de trois fois plus longue que la négative. De plus, lors de l'alternance positive, l'émission dans le cône de sortie est répartie de façon homogène sur pratiquement toute la longueur de l'électrode de tension. Ce n'est pas le cas de l'alternance négative où l'émission reste concentrée à la jonction des deux cônes de la source (au niveau de l'extrémité amont de l'électrode de tension).

La propagation du plasma (dans la source et dans l'air) a été enregistrée sur une période complète avec des temps d'exposition de 100 ns. Les images obtenues sont présentées Figure 3-5, celles à gauche correspondent à l'alternance positive.

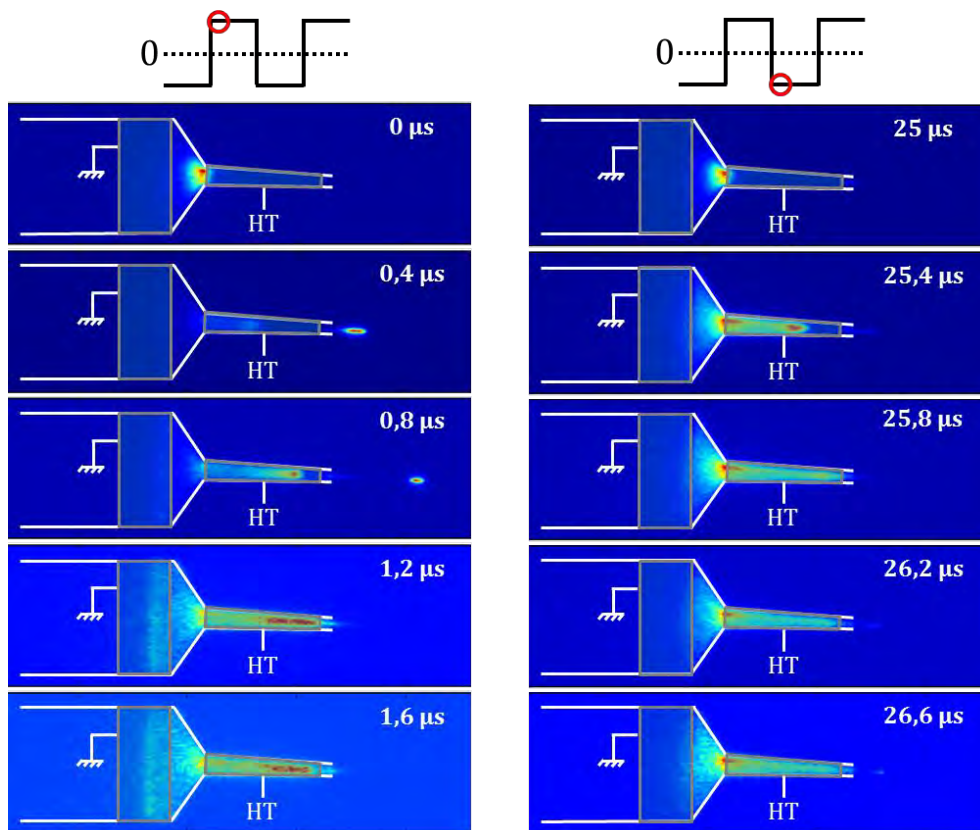


Figure 3-5 : images enregistrées sur une période entière, 0 µs correspond au front de montée du signal de synchronisation. Les temps d'exposition sont de 100 ns. Les images de 0 à 1,6 µs correspondent à la décharge positive et celles de 25 à 26,6 µs à la décharge négative.

Deux phénomènes sont observables. Une décharge s'initie à l'intérieur de la source, entre les deux électrodes, au cours des cent premières nanosecondes (première image à 0 µs). Elle se propage à l'intérieur de la source, le long du cône de sortie, à une vitesse de $4 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ pendant environ 0,6 µs avant de décélérer en se rapprochant de l'extrémité

aval de l'électrode de tension (dans le diélectrique) au niveau de laquelle sa propagation est stoppée. Une seconde décharge apparaît à la sortie de la source $0,1 \mu\text{s}$ après l'amorce de la décharge intérieure. Elle se propage dans l'air sous la forme d'une balle et disparaît après $1,1 \mu\text{s}$ (elle a déjà disparu sur l'image à $1,2 \mu\text{s}$). Entre $0,3 \mu\text{s}$ et $0,9 \mu\text{s}$, le front d'ionisation dans la plume (à l'extérieur de la source) est plus intense que celui dans la source (visible sur les images à $0,4 \mu\text{s}$ et $0,8 \mu\text{s}$). La décharge à l'intérieur de la seringue et la décharge extérieure se propagent dans le même laps de temps. Il semble que la disparition de la décharge dans l'air coïncide avec l'arrivée de la décharge intérieure à l'extrémité aval de l'électrode de tension. Après la disparition de la décharge dans l'air et la fin de propagation de la décharge intérieure, les émissions lumineuses dans la structure sont encore observables pendant quelques microsecondes. Elles diminuent progressivement et disparaissent jusqu'au changement d'alternance et l'amorce de la décharge négative.

Les images à droites de la Figure 3-5 correspondent à l'alternance négative. Comme pour l'alternance positive, deux phénomènes sont observés. Une décharge s'initie à l'intérieur de la source, entre les électrodes, durant les cent premières nanosecondes de l'alternance négative (image à $25 \mu\text{s}$). Elle se propage le long du cône de sortie. Après l'amorce, sa vitesse est de 7.10^4 m.s^{-1} et elle diminue au cours de sa propagation. C'est également au cours des cent premières nanosecondes de l'alternance négative que la décharge dans l'air apparaît. Elle se propage moins loin que celle obtenue durant l'alternance positive et cette décharge est également moins intense, elle est à peine visible sur ces images. En outre, elle adopte une forme différente, elle ressemble à un canal. Le moment de sa disparition est difficile à définir sur ces images (du fait de sa faible intensité). Nous l'évaluons aux alentours de $2,2 \mu\text{s}$ et il semble que cette décharge se maintienne plus longtemps dans l'air. Le plasma à l'intérieur de la seringue reste visible pendant encore quelques microsecondes puis son intensité diminue et il disparaît. Dans le cas de la décharge négative, le maximum de l'intensité reste toujours localisé à l'intérieur de la source.

Les deux décharges obtenues dans l'air seront étudiées indépendamment et plus en détail par la suite. En comparant nos observations aux décharges observées dans la littérature pour des signaux de tension unipolaires positif et négatif [16]–[18], nous supposons qu'il s'agit respectivement pour l'alternance positive et l'alternance négative d'un streamer positif et d'un streamer négatif.

Afin de mieux comprendre, comment se produit l'initiation de la décharge positive dans l'air, nous avons observé plus en détail la région à l'extrémité aval de l'électrode de tension. La Figure 3-6 présente des images de la décharge obtenue durant l'alternance positive. Ces images ont été enregistrées avec des temps d'exposition de 10 ns .

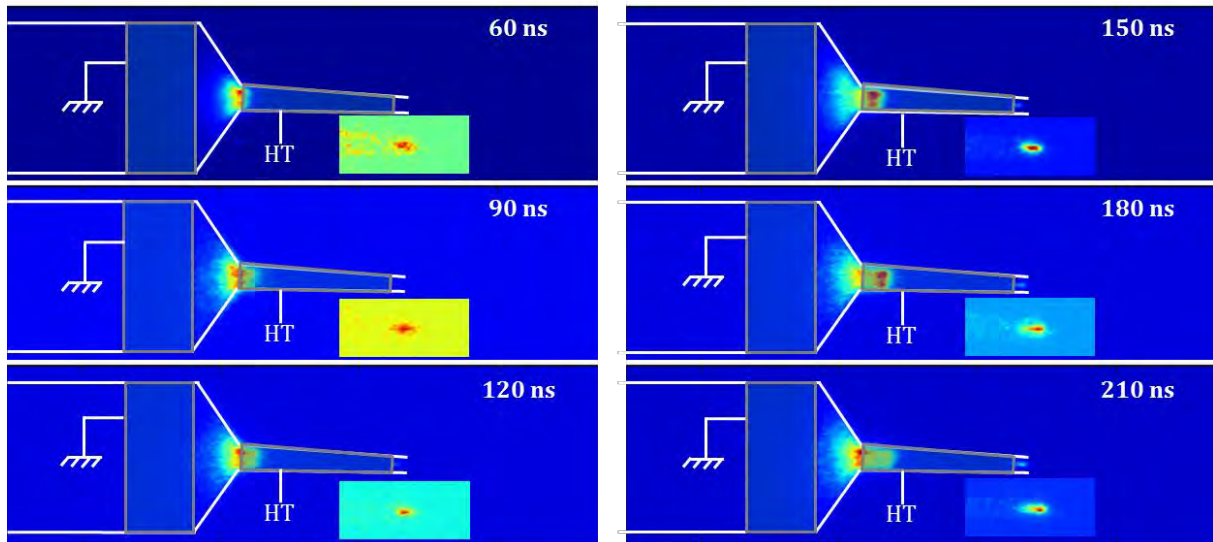


Figure 3-6: images enregistrees durant l'alternance positive, l'origine des temps correspond au front de monte du signal de synchronisation. Les temps d'exposition sont de 10 ns. Pour chaque temps un zoom de l'extremite aval de l'electrode de tension est presente.

Pour une geometrie proche de la notre, Jomaa a determine par simulation qu'un pic du champ electrique geometrique se produit au voisinage de l'extremite aval de l'electrode de tension. Ce champ permet d'amorcer le front d'ionisation qui va, dans un premier temps, se developper a proximite de l'electrode avant de commencer a se propager de proche en proche [10]. Nous observons un phenomene similaire sur la Figure 3-6. Une decharge s'amorce au niveau de l'extremite aval de l'electrode de tension, elle apparait a 60 ns et se maintient a la meme position pendant environ 120 ns. A 180 ns elle commence a se propager vers la sortie de la source. Le fait que cette decharge reste fixe confirme qu'il s'agit d'une charge d'espace positive. En effet, les electrons ne peuvent pas se propager a une vitesse inferieure a la vitesse de derive electronique [19]. Les electrons situes en aval de la charge d'espace positive sont acceleres dans sa direction sous l'action du champ electrique (geometrique et induit par la charge d'espace), donnant naissance a des avalanches electroniques. Une fois une densite ionique suffisante atteinte, le streamer positif commence a se propager, en accord avec le modele de Lu et Laroussi [20]. Les electrons situes a l'avant de la charge d'espace positive peuvent etre issus de la photo-ionisation [20], mais il est egalement possible que le milieu dans lequel se propage le streamer soit pre-ionise.

Notons que la decharge initiee entre les electrodes se propage le long du cone de sortie dans le sens de l'ecoulement du gaz. En considerant le champ geometrique du cote amont de l'electrode de tension, cette decharge se deplace dans la direction opposee au champ geometrique, nous supposons qu'il s'agit d'une charge d'espace negative.

Dans la suite, nous etudierons uniquement les decharges se produisant a l'air libre, les deux alternances seront etudiees de facon independante. Nous chercherons egalement a

observer si des émissions se produisent entre les deux décharges. Puis, nous présenterons les résultats obtenus pour les décharges vues de face.

I-2-2 Alternance positive : propagation d'un streamer positif

I-2-2-1 Etude d'un cas à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹

La Figure 3-7 présente des images de la décharge positive pour une tension appliquée de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. Sur la droite de la figure, les positions du front d'ionisation pour les différentes images sont tracées suivant l'axe z. Nous observons la propagation d'un front d'ionisation de forme ovale dont le diamètre diminue au cours de sa propagation. Le front sort de la source à 120 ns et disparaît après 850 ns. A l'arrière de celui-ci, un canal le relie à la sortie de la source. La différence d'intensité entre le front et le canal est cependant très importante et ce dernier n'est pratiquement plus visible sur les images de la Figure 3-7 après 450 ns. Comme dit précédemment et en accord avec la littérature, la propagation de ce front est assimilée à un streamer positif (dirigé vers la cathode) [12], [13], [20]–[22]. A partir de ces images, il est possible d'extraire les profils de vitesse et d'intensité du front d'ionisation lors de sa propagation.

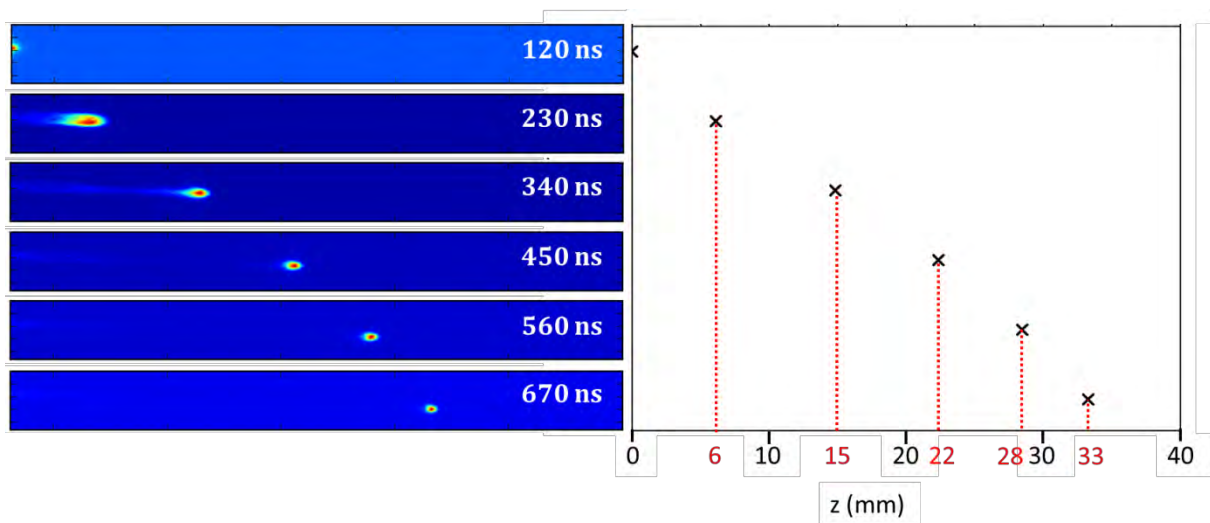


Figure 3-7 : images de la propagation de la décharge positive, à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹, le temps d'exposition est de 10 ns, l'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra (front de montée du signal de synchronisation) (voir Figure 3-8). La position $z = 0$ correspond à la sortie de la source.

Après la sortie de la source, le streamer se propage dans un mélange hélium-air dans lequel la fraction d'hélium diminue et celle d'air augmente avec la distance. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la vitesse de propagation du streamer. Les vitesses obtenues pour la Figure 3-7 sont présentées sur la Figure 3-8. Elles ont été tracées en fonction de la position du front le long de l'axe z. La vitesse mesurée varie de $2 \cdot 10^4$ à $1 \cdot 10^5$ m.s⁻¹. Cette dernière augmente après la sortie de la

source, dans la mélange hélium-air, jusqu'à atteindre sa valeur maximale à $z = 8$ mm. Au-delà de cette position, la vitesse décroît jusqu'à extinction du streamer à 36 mm de la source. Ces vitesses, ainsi que leur évolution, concordent avec les résultats publiés dans la littérature [2], [5], [13], [14], [16], [23], [24]. Elles sont nettement plus élevées que celles du gaz, 19 m.s^{-1} à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$, ce qui confirme qu'il s'agit d'un front d'ionisation, conduit électriquement, qui se propage.

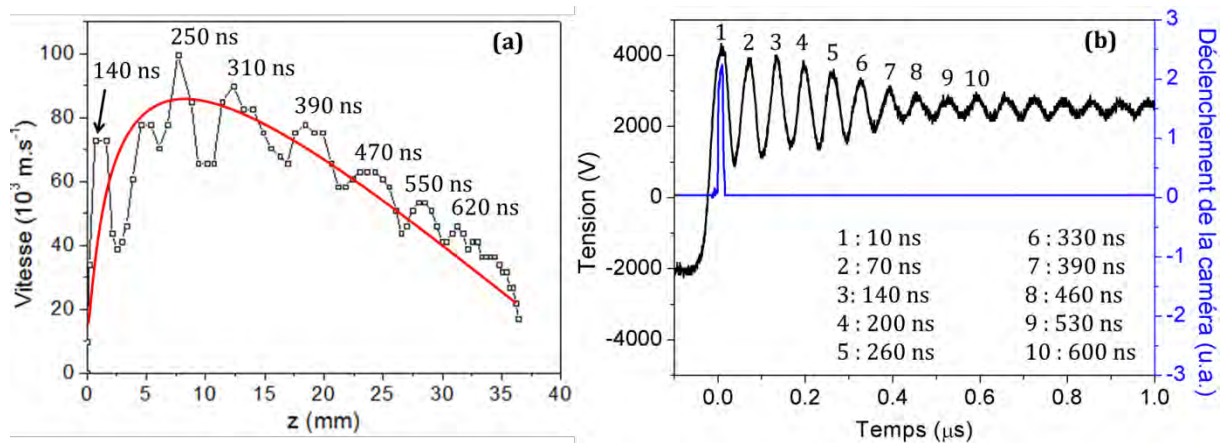


Figure 3-8 : (a) vitesse du front d'ionisation obtenue à partir des images Figure 3-7 en fonction de sa position le long de l'axe de propagation du jet ; à 2400 V et $2,3 \text{ L.min}^{-1}$. L'origine $z = 0$ correspond à la sortie de la source. La courbe en rouge représente la forme de la vitesse sans les oscillations. (b) Exemple d'un signal de tension à 2000 V et le signal de déclenchement de la caméra pour une porte de 10 ns (en bleu).

Au cours de sa progression le long de l'axe z , la vitesse atteint des maxima locaux de façon quasi-périodique entre 250 et 620 ns représentés sur la Figure 3-8 (a). Ces oscillations se produisent toutes les 60 à 80 ns, c'est-à-dire à une fréquence de 13 à 16 MHz. Nous avons vu, dans le chapitre 2, qu'à chaque changement d'alternance le signal de tension oscille quelque temps avant d'atteindre la consigne. Un exemple de signal de tension est représenté sur la Figure 3-8 (b). Ces oscillations se produisent périodiquement toutes les 65 ns soit à une fréquence de 15 MHz. De plus, en observant le signal de tension avec comme origine le déclenchement de la caméra, il apparaît que les temps correspondant aux maxima de la vitesse coïncident temporellement avec les pics du signal de tension (Figure 3-8 (b)). Ce résultat montre la dépendance de la vitesse du front vis-à-vis de la tension appliquée. A l'aide de leur modèle numérique, Bœuf et al. [13] ont démontré que l'augmentation de la tension provoque une augmentation du champ électrique au niveau du front d'ionisation dont découle ensuite un accroissement de la vitesse. C'est ce que nous observons ici. Les oscillations du signal de tension entraînent des variations du champ électrique, qui sont observables sur la propagation du front d'ionisation. Le fait que ces variations de vitesse se produisent simultanément avec celles de la tension confirme la présence du canal, situé à l'arrière de la tête du streamer et la reliant à la source. Les variations de la tension sont transférées au front via le canal.

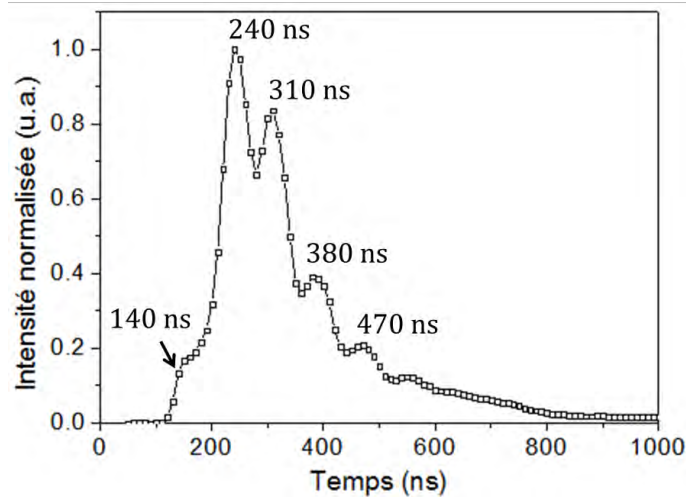


Figure 3-9 : évolution temporelle de l'intensité du front d'ionisation en fonction du temps, à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au front de montée du signal de synchronisation.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité lumineuse de la tête du streamer lors de sa propagation. Les résultats sont tracés au cours du temps, ils apparaissent sur la Figure 3-9. Le streamer s'amorce à l'air libre à 120 ns, son intensité augmente jusqu'à 240 ns puis décroît. Comme pour la vitesse, des maxima locaux apparaissent pour l'intensité, ils se produisent à 310 ns, 380 ns et 470 ns. Les maxima d'intensités coïncident avec les oscillations de la tension et les pics de vitesse. Jomaa et al ont montré que le champ électrique dans la tête du streamer et l'énergie moyenne des électrons évoluent de façon similaire. Le champ électrique apporte de l'énergie aux électrons et cela se traduit en termes d'efficacité d'ionisation [10]. Ces résultats sont confirmés expérimentalement. L'augmentation de l'intensité que nous observons traduit l'augmentation de l'efficacité d'ionisation et d'excitation dans la tête du streamer. Il est également à noter que, bien que le front disparaisse à 850 ns, une émission de faible intensité perdure au-delà de ce temps (Figure 3-9). L'intensité lumineuse enregistrée après 850 ns provient de l'émission du canal qui persiste après l'extinction de la tête du streamer.

I-2-2-2 Influence de la tension appliquée

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la tension sur le profil de vitesse du streamer. La Figure 3-10 présente les résultats obtenus en fonction du temps (a) et de la distance parcourue le long du jet (b). Il apparaît premièrement que la vitesse augmente avec la tension. Pour notre dispositif, la valeur maximale passe de $7,5 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ à 2000 V à $1,38 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ à 2600 V. Cette observation est en accord avec celles de la littérature [2], [13]–[15], [21]. Elle confirme l'influence de la tension appliquée sur la vitesse de propagation du streamer, discutée dans la partie précédente. Une augmentation de la tension appliquée provoque une augmentation du champ électrique à la tête du streamer, qui induit une augmentation de la vitesse du front.

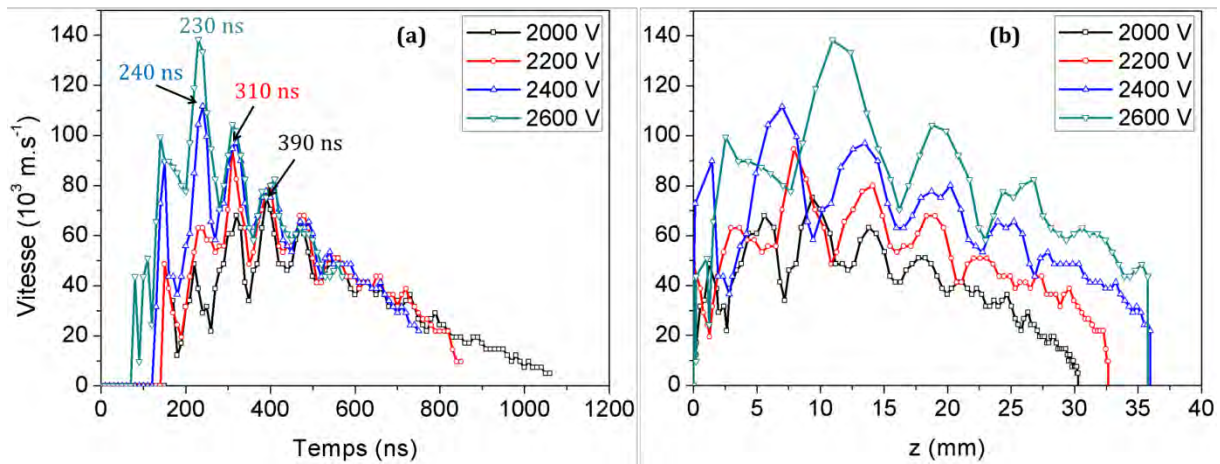


Figure 3-10 : vitesse de propagation du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différentes tensions à 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

Les profils de vitesse présentent des évolutions similaires, avec une augmentation de la vitesse en sortie de source suivie d'une décélération ainsi que les mêmes oscillations dues au signal de tension. Nous observons cependant que les différentes courbes présentent un décalage temporel du début de la propagation du streamer dans l'air. Le front d'ionisation s'initie plus tôt dans l'air lorsque la tension augmente. Il apparaît en sortie de source à 160 ns à 2000 V contre 80 ns à 2600 V. Ce décalage peut s'expliquer par la durée du front de montée. Elle est de l'ordre de 50 ns pour passer de 10 à 90 % de la tension en régime établi pour l'alternance positive (en unipolaire), soit une durée du changement d'alternance crête à crête de près de 130 ns. Ces valeurs sont constantes quelle que soit la tension choisie. Lorsque nous augmentons la consigne, la pente du front de montée augmente. La tension de claquage est une valeur constante et l'accroissement de la pente du signal de tension permet de l'atteindre plus vite. Nous remarquons que la vitesse maximale est également atteinte plus rapidement lorsque la tension augmente, 230 ns à 2600 V contre 390 ns à 2000 V. Notons qu'à partir de 470 ns les profils des différentes tensions se confondent.

Dans un second temps, nous avons tracé l'évolution de l'intensité lumineuse. Les résultats apparaissent sur la Figure 3-11, au cours du temps (a) et selon l'axe z (b). L'intensité lumineuse de la tête du streamer augmente avec la tension, ce qui confirme l'influence de la tension sur l'efficacité d'ionisation abordée dans la partie précédente.

Il semble également que, comme pour la vitesse, le pic d'intensité soit atteint plus rapidement lorsque la tension augmente, à 230 ns et 240 ns à respectivement 2600 V et 2400 V et à 320 ns à 2000 V et 2200 V. Il apparaît que les pics de la vitesse maximale et de l'intensité maximale ne se produisent pas obligatoirement de façon simultanée. C'est le cas à 2000 V où la vitesse maximale est atteinte à 390 ns et l'intensité maximale à 320 ns.

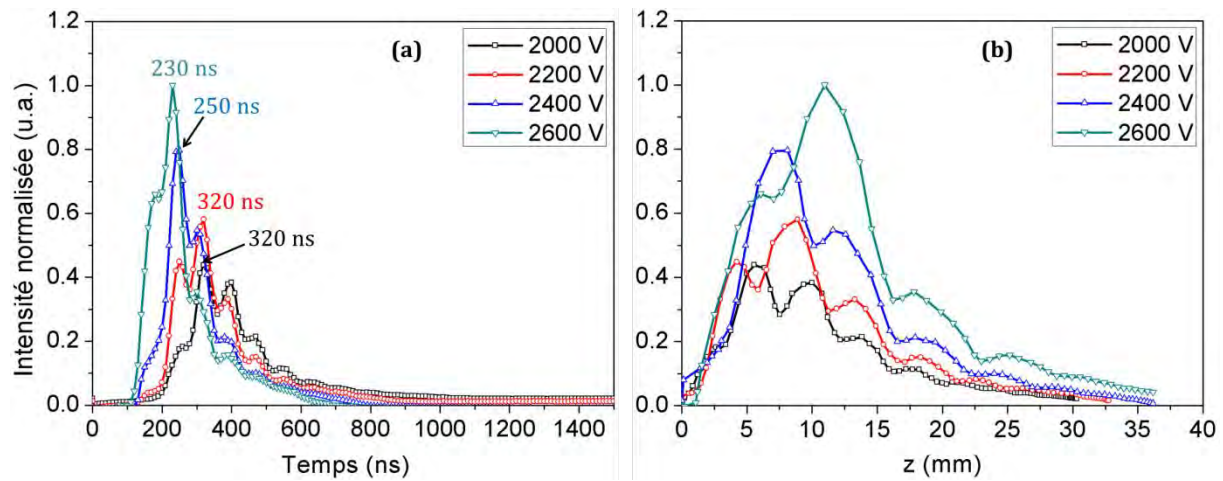


Figure 3-11 : intensité du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différentes tensions à 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum obtenu à 2600V. L'origine des temps correspond au front de montée du signal de synchronisation. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

I-2-2-3 Influence du débit de gaz

Nous avons vu plus tôt que le débit influe sur la longueur de la plume. Ici, nous étudions son influence sur la vitesse et l'intensité lumineuse du front d'ionisation lors de sa propagation. Les mesures sont effectuées pour quatre débits dans un régime laminaire à une tension fixe de 2400 V.

Les résultats de la vitesse du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de la position (b) apparaissent sur la Figure 3-12. Avec l'augmentation du débit, nous observons une diminution du maximum de vitesse ainsi que l'allongement de la plume déjà observés dans la partie I-1-2. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par simulation par Naidis [21].

Il apparaît également, sur la courbe (a) Figure 3-12, que la propagation du streamer dans l'air débute de façon synchrone pour les différents débits étudiés. L'augmentation du débit ne semble pas influencer la tension de claquage. Nous remarquons également que, pour les hauts débits, les variations du signal de tension influencent moins le profil de vitesse. A 3,9 L.min⁻¹, les oscillations périodiques ne sont pratiquement plus visibles sur la courbe.

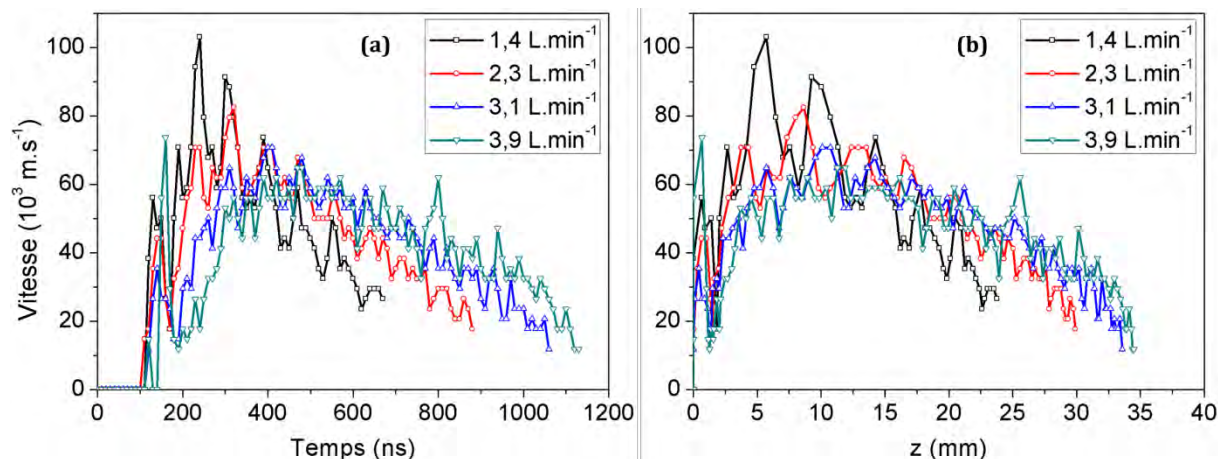


Figure 3-12 : vitesse de propagation du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différents débits à 2400 V. L'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

Nous avons également tracé l'évolution de l'intensité pour les différents débits étudiés. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-13. C'est au débit le plus bas que l'intensité la plus élevée est observée. Lorsque le débit de gaz augmente, l'intensité lumineuse maximale diminue. Le front d'ionisation atteint cette valeur plus tard et plus loin le long de l'axe du jet. Quel que soit le débit étudié, des oscillations périodiques sont observées sur les profils d'intensité. Il est à noter que leurs amplitudes sont de plus en plus faibles avec l'augmentation du débit.

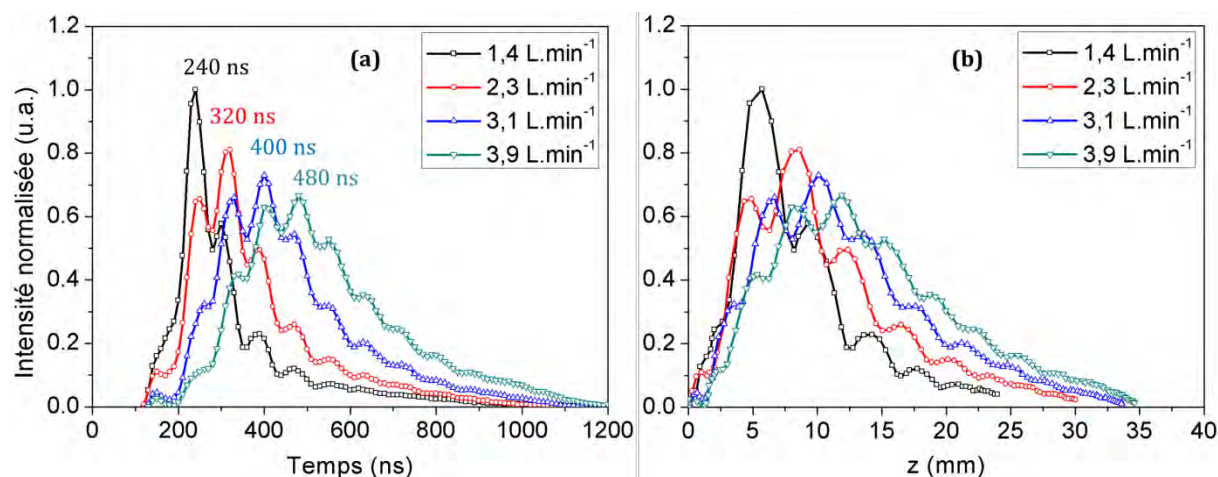


Figure 3-13 : intensité du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différents débits à 2400 V. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum obtenu à 1,4 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au front de montée du signal de synchronisation. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

I-2-3 Alternance négative : propagation d'un streamer négatif

Cette partie a pour objectif l'étude des caractéristiques de la décharge se propageant durant l'alternance négative. Nous avons vu précédemment qu'elle est assimilée, dans la littérature, à un streamer négatif [17], [18]. Elle fait cependant l'objet de moins de publications que son homologue positif. Afin d'enregistrer des images de la décharge négative le déclenchement de la caméra ICCD a été décalé de 25 μ s.

La Figure 3-14 présente des images de la décharge négative générée à une tension de 2400 V et pour un débit de 2,3 L.min⁻¹. Sa structure diffère de celle du streamer positif ainsi que sa distance de propagation. La décharge négative ressemble à un canal lumineux, s'étendant sur une distance maximale d'environ 12 mm (sur cette figure) et dont l'extrémité est pointue. Tout le canal est visible et le maximum de l'intensité n'est pas localisé à son extrémité. Cette décharge est moins lumineuse que dans le cadre de l'alternance positive. Pour atteindre des intensités équivalentes, l'accumulation choisie est quatre fois supérieure à celle utilisée pour enregistrer la décharge positive. Des observations similaires ont également été publiées [16]–[18], [22]. Dans le cas présenté, le canal sort de la source à 70 ns et stoppe sa propagation à 450 ns. Cependant, le canal reste présent longtemps après qu'il ait cessé de se propager, comme nous le verrons sur les profils d'intensité. Notons que le streamer négatif sort de la source plus tôt que le positif, à 70 ns contre 120 ns. Ces mesures ont été répétées à plusieurs reprises et à chaque fois le streamer négatif s'est amorcé plus vite dans l'air que le positif.

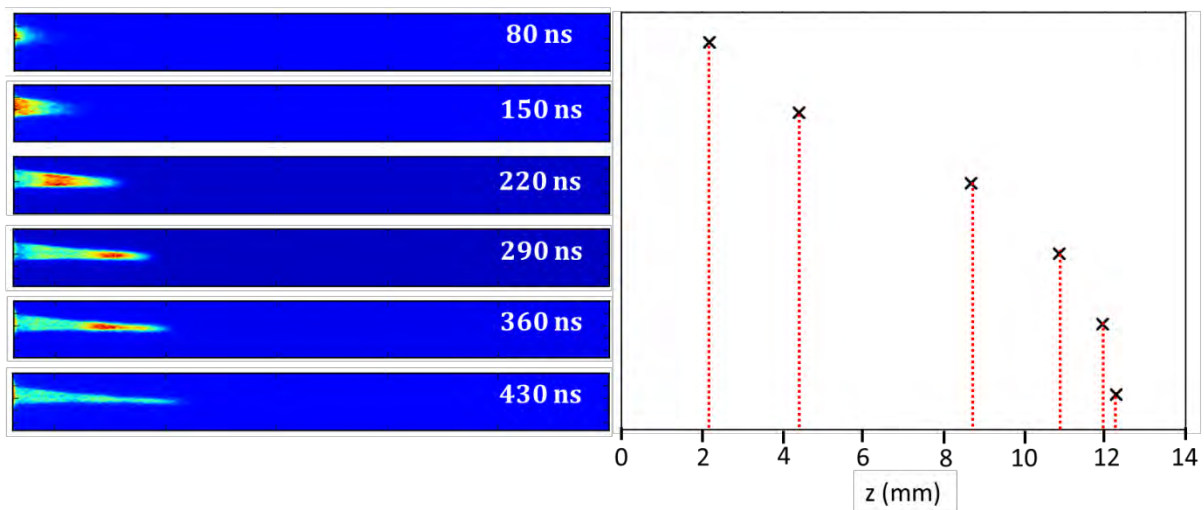


Figure 3-14 : images de la propagation de la décharge négative à différents temps, pour une tension appliquée de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition pour chaque image est de 10 ns. La position $z = 0$ correspond à la sortie de la source.

Naidis a modélisé la propagation de streamers générés par des impulsions unipolaires, positive et négative, le long d'un jet d'hélium. Il a déterminé que les valeurs maximales du champ électrique dans la tête du streamer sont plus élevées pour le streamer positif

que pour le streamer négatif. A l'inverse, le champ électrique est plus important dans le canal de la décharge négative que dans celui de la décharge positive. Le faible champ électrique dans le canal de la décharge positive ne permet pas une production importante d'espèces radiatives alors que, dans le cas de la décharge négative, sa valeur est plus élevée et des espèces sont excitées dans l'ensemble du canal [18]. Ces explications coïncident avec les observations expérimentales concernant la forme adoptée par chacune des décharges, l'émission lumineuse répartie tout le long du canal en alternance négative (streamer négatif) et à l'inverse une concentration de l'intensité lumineuse localisée dans la tête du streamer positif en alternance positive.

Nous avons mesuré la vitesse de propagation du canal, les résultats apparaissent Figure 3-15 (a). La première position à laquelle sa vitesse est mesurable se trouve à 2 mm de la sortie de la source et correspond à $t = 80$ ns. A l'instar de la décharge positive, le profil de vitesse du streamer négatif montre des accélérations se produisant de façon quasi-périodique (10MHz - 13MHz). Elles sont probablement dues aux variations du signal de tension. Cependant, les pics de vitesse sont moins synchrones avec les oscillations de la tension (Figure 3-15 (a) et (b)) que pour les mesures en alternance positive. Contrairement au streamer positif, le streamer négatif ne progresse pas de façon continue, sa propagation s'arrête entre deux pics de vitesse et semble ne se produire que lors des pics de tension. La vitesse minimale d'un streamer négatif correspond à la vitesse de dérive des électrons, dépendant du champ électrique [19]. Ces résultats suggèrent que le champ électrique total au niveau de la tête du streamer négatif devient nul entre deux oscillations de la tension. Il apparaît également, en négligeant les oscillations du profil de vitesse, que la vitesse du streamer négatif ne fait que décroître au cours de sa propagation, alors que le streamer positif accélère dans l'air avant de décélérer.

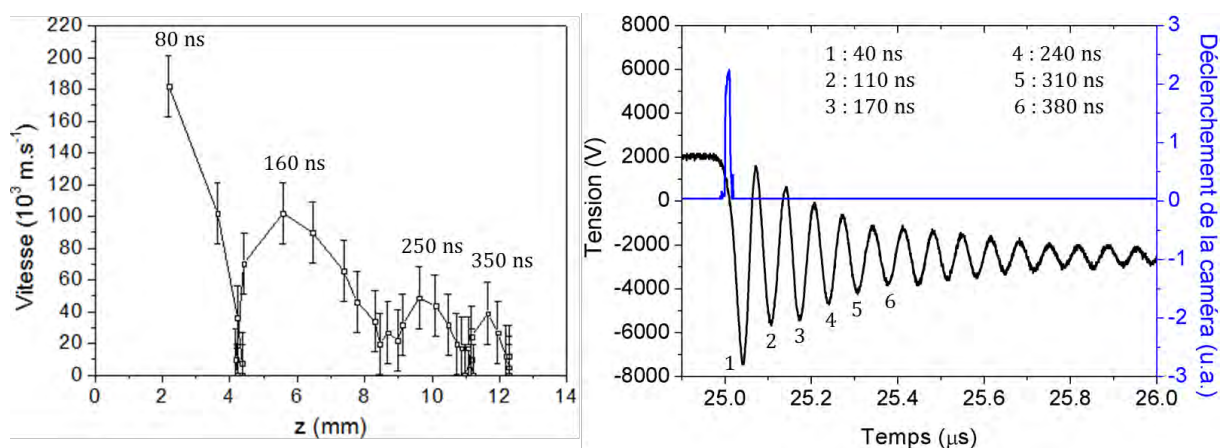


Figure 3-15 : (a) vitesse de propagation du canal en fonction de la position de son extrémité aval le long de l'axe du jet, pour une tension appliquée de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. L'origine $z = 0$ correspond à la sortie de la source. (b) Exemple d'un signal de tension à 2000 V et le signal de déclenchement de la caméra pour une porte de 10 ns (en bleu).

Hormis une vitesse maximale de $1,80 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$ en sortie de source, presque deux fois plus élevée que la vitesse maximale du front d'ionisation en alternance positive de $1 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$, la vitesse moyenne d'expansion du streamer négatif est pratiquement deux fois plus faible que celle du streamer positif, respectivement $3,7 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ et $5,5 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$. Cette même tendance se retrouve dans les résultats de la littérature [16]–[18], [23].

La différence de vitesse est liée au champ électrique lors de la propagation des décharges. Comme nous l'avons vu précédemment, Naidis détermine que le champ à la tête du streamer négatif est plus faible qu'à la tête du streamer positif [18]. Nous avons vu plus tôt que le champ électrique géométrique imposé par les conditions d'utilisation du dispositif joue un rôle important dans la propagation du front. Il en va de même pour celui induit par la charge d'espace présente dans la tête du streamer et ce en accord avec le modèle proposé par Lu et al. [20]. Pour l'alternance positive, le champ électrique induit par la tête du streamer et le champ géométrique sont orientés dans le même sens ; alors que dans le cas de l'alternance négative ces deux champs sont de sens opposés [16]. Il en résulte un champ électrique total plus faible en alternance négative qu'en alternance positive, ainsi que des vitesses de propagation plus faibles pour le streamer négatif.

La Figure 3-16 présente l'évolution de l'émission lumineuse dans le canal en fonction du temps. L'intensité atteint un maximum à 180 ns puis décroît. Bien que la propagation du canal soit stoppée à 450 ns, il est encore visible après 1 μs . Nous observons à nouveau des pics quasi-périodiques sur le profil d'intensité à une fréquence comprise entre 11 MHz à 13 MHz.

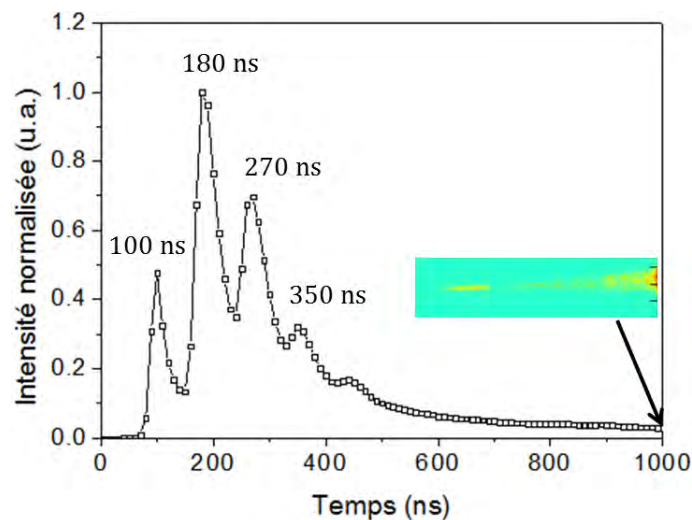


Figure 3-16 : évolution temporelle de l'intensité normalisée dans le canal, en fonction du temps, à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹.

I-2-4 Entre les deux décharges : un canal post-décharge

Afin de compléter l'observation du déroulement de la décharge sur une période complète, nous avons enregistré des images entre les deux décharges. Nous avons vu précédemment que pour chaque alternance, un canal semble persister. L'objectif de cette partie est d'observer ce canal au cours de la demi-période et d'en identifier l'extinction éventuelle.

La Figure 3-17 montre les images enregistrées à différents instants entre les deux décharges. Il s'agit d'images zoomées sur les 15 premiers millimètres après la sortie de la source.

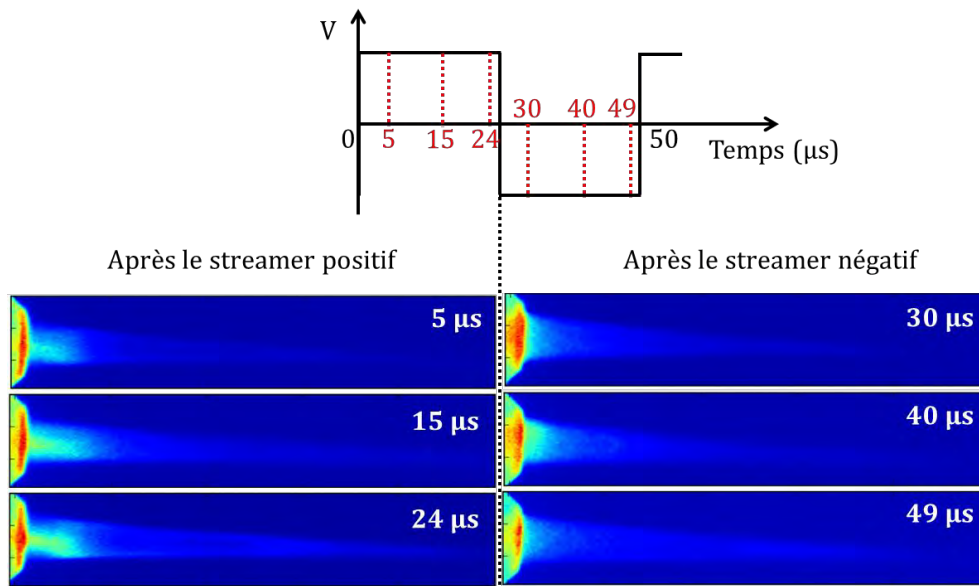


Figure 3-17 : images zoomées du canal après le passage des streamers à différents instants au cours de la période ; les images à gauche correspondent à l'alternance positive et celles à droite à l'alternance négative. Ces images ont été obtenues à 2400 V et 4,5 L.min⁻¹. Le temps d'exposition est de 10 ns pour chaque image. Le temps est indiqué par rapport au front de montée du signal de synchronisation.

Lors de la décharge positive nous avons vu que le front d'ionisation disparaît aux alentours de 850 ns. Les images présentées à gauche de la figure permettent d'observer la présence du canal d'ionisation 5 μs , 15 μs et 24 μs après le front de montée du signal de synchronisation. Pour la décharge négative, la propagation du canal à l'air libre est stoppée aux alentours de 450 ns (soit 25,450 μs). Les images à droite de la figure montrent que le canal d'ionisation est encore présent à 30 μs , 40 μs et 49 μs après le front de montée. Ces résultats démontrent la persistance du canal d'ionisation tout du long de la période malgré l'espacement de 25 μs entre chaque décharge. Cela prouve qu'une fois un premier plasma amorcé à l'air libre, chaque décharge se propage ensuite dans un milieu pré-ionisé. Il est à noter que, pour toutes les images, la majorité de l'émission se situe dans le diélectrique à proximité directe de l'extrémité de la source.

I-2-5 La forme annulaire

Nous nous sommes ensuite intéressés à la forme annulaire de la décharge observée par différents auteurs [1], [2]–[4]. Pour ce faire, la caméra a été déplacée et positionnée face à la sortie de la source.

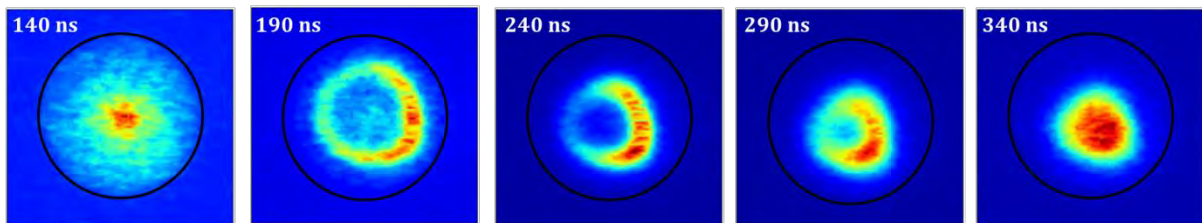
I-2-5-1 La décharge positive

Les images présentées sur la Figure 3-18 montrent une vue de face de la propagation du front d'ionisation généré durant l'alternance positive. A la sortie de la source, le front d'ionisation possède la forme d'un disque, il adopte la forme annulaire à 160 ns (visible sur les images à 190 ns, 240 ns et 290 ns).

Lors de la propagation du streamer le long de l'axe z , le diamètre de l'anneau diminue jusqu'à 340 ns, où il reprend la forme d'un disque qu'il conserve jusqu'à son extinction.

Hormis la forme de disque au début de la propagation, des résultats issus de la littérature décrivent une forme annulaire dont le rayon diminue le long de l'axe z [14], [15].

(a) Observation de la forme annulaire :



(b) Observation de la décharge après la forme annulaire :

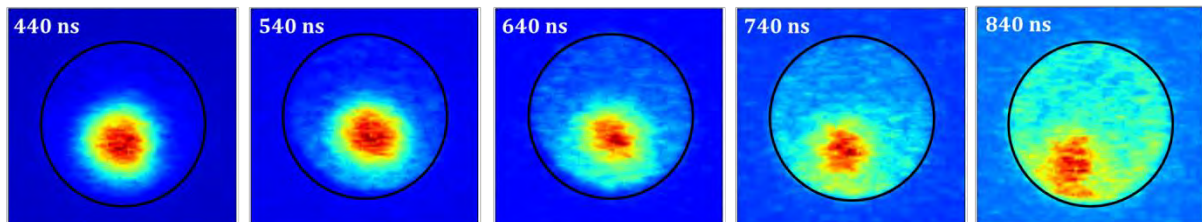


Figure 3-18 : images de la propagation du front d'ionisation (alternance positive) vue de face, pour une tension appliquée de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition est de 10 ns.

La Figure 3-19 présente l'image obtenue à 240 ns et les profils d'intensité tracés suivant les axes x et y .

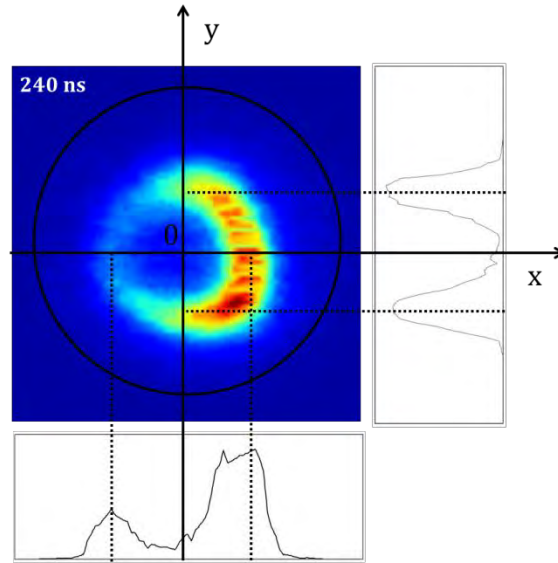


Figure 3-19 : image du front d'ionisation vu de face (2400 V et 2,3 L.min⁻¹) à 240 ns, temps d'exposition : 10 ns, et les profils d'intensité tracés suivant x et y.

I-2-5-2 La décharge négative

La décharge négative a également été observée de face, Figure 3-20. Après l'amorce de la décharge dans l'air (à environ 70 ns), le streamer négatif adopte rapidement la forme annulaire. Elle se devine sur l'image à 120 ns et apparaît clairement sur les images à 170 ns, 220 ns et 270 ns. Son diamètre diminue lors de la propagation du streamer dans l'air. A 320 ns, l'anneau s'est refermé et forme un disque. L'intensité lumineuse se trouve alors majoritairement au niveau du disque (centré par rapport au diélectrique) et au niveau d'un arc de cercle sous le disque. Le demi-cercle semble de la même dimension que la sortie de la source, il est possible que son émission provienne de charges accumulées à la surface du diélectrique. L'intensité de la décharge décroît ensuite progressivement. La forme annulaire du streamer négatif a été simulée par Naidis [18].

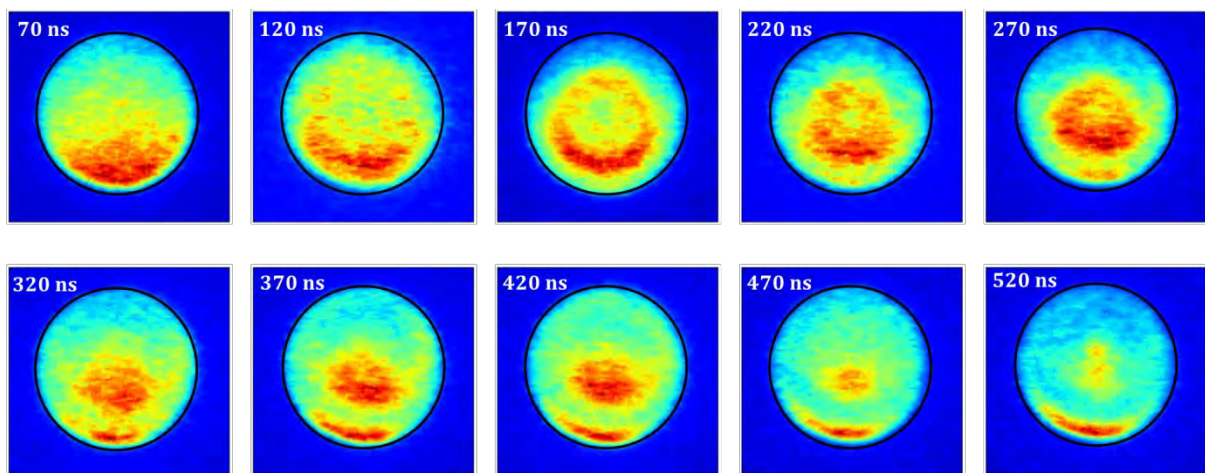


Figure 3-20 : images de la propagation du streamer négatif vue de face, pour une tension appliquée de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition est de 10 ns.

I-2-6 Conclusion

Les mesures obtenues à la caméra ont permis de suivre le déroulement de la décharge sur une période entière. Deux décharges différentes ont été étudiées en fonction de l'alternance positive ou négative de la tension.

Il a été observé que la décharge obtenue lors de l'alternance positive adopte la forme d'un front d'ionisation se déplaçant à des vitesses comprises entre 10^4 et 10^5 m.s⁻¹ et sur des distances de près de 40 mm. En accord avec les résultats de la littérature, nous avons conclu qu'il s'agissait d'un streamer positif. Nous avons étudié l'influence de la tension et du débit de gaz sur la vitesse et l'intensité du front d'ionisation au cours de sa propagation. Ces mesures ont montré que l'augmentation de la tension entraîne une augmentation de la vitesse et de l'intensité du streamer. Alors que l'augmentation du débit de gaz induit une diminution de la vitesse ainsi que de l'intensité maximale. Il a également été observé que le streamer positif vu de face possède une forme annulaire dont le diamètre diminue au cours de la propagation jusqu'à ce que l'anneau se referme.

La décharge observée sur l'alternance négative de la tension a montré une évolution différente de celle se produisant en alternance positive. Elle se propage sous la forme d'un canal de faible intensité sur une courte distance, environ 13 mm à une vitesse de l'ordre de 10^4 m.s⁻¹. Il a été déterminé qu'il s'agissait d'un streamer négatif. Comme pour la décharge positive, le streamer négatif vu de face a montré une forme annulaire dont le diamètre diminue au cours de la propagation.

Des images enregistrées entre les deux décharges ont révélé qu'un canal d'ionisation reste présent d'une décharge à l'autre. Ainsi, une fois une première décharge amorcée dans l'air, les suivantes se propagent dans un milieu pré-ionisé.

II – LES ESPECES EXCITEES

Dans cette partie sont présentés les résultats expérimentaux relatifs aux espèces excitées et ionisées produites dans le jet de plasma. Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre optique, une caméra ICCD couplée à des filtres interférentiels et un spectromètre de masse à temps de vol.

Dans un premier temps, les espèces radiatives présentes dans le jet seront identifiées. Leurs distributions spatiales (1D) seront étudiées à l'aide du spectromètre optique ainsi que l'influence de la tension et du débit de gaz sur celles-ci.

Dans un second temps les résultats d'imagerie filtrée en longueur d'onde seront utilisés afin de déterminer les distributions spatio-temporelles (2D) des principales espèces du jet pour un débit fixé et une tension donnée.

Finalement le spectromètre de masse sera utilisé afin d'identifier les ions produits.

II-1 SPECTRE OPTIQUE : IDENTIFICATION DES ESPECES RADIATIVES DU JET

L'émission lumineuse de la plume de plasma est caractéristique des espèces présentes dans le jet. Nous avons utilisé un spectromètre d'émission optique placé face à la source afin d'identifier les espèces présentes dans le jet. Les spectres enregistrés sont intégrés spatialement (sur l'ensemble de la plume) et temporellement (sur plusieurs périodes). Le spectre montré sur la Figure 3-21 est obtenu à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹, (a) correspond au spectre en pleine échelle et (b) au spectre zoomé afin de faciliter l'observation des raies de plus faible intensité (N₂, N₂⁺, OH, O, H).

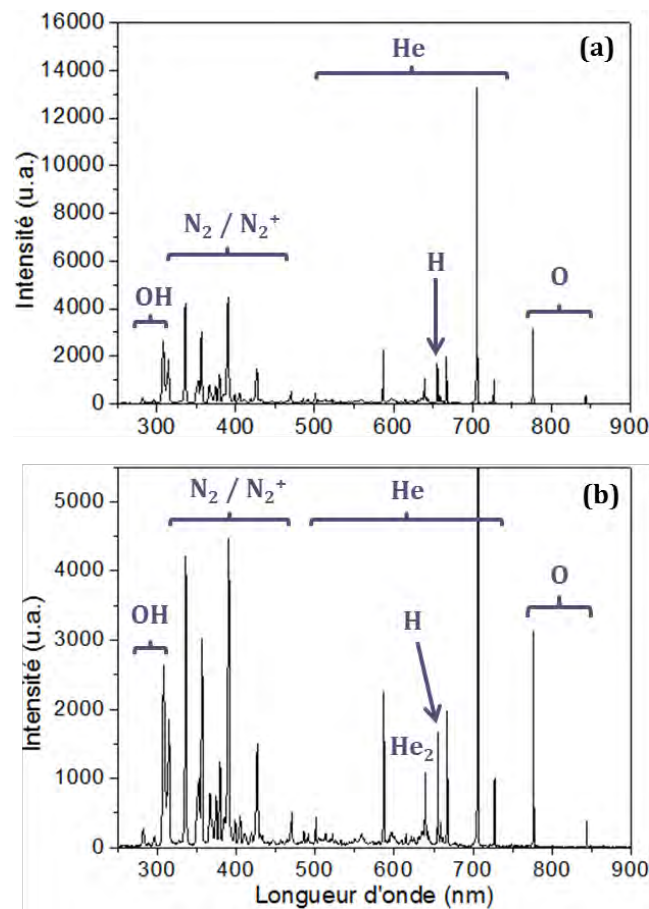


Figure 3-21 : spectre du plasma de 250 à 900 nm, intégré spatialement et temporellement (temps d'exposition de 600 ms), à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹.

Le spectre obtenu est représentatif des émissions observées pour les jets de plasma en présence d'hélium comme gaz de décharge [14], [25], [26]. De nombreuses raies se trouvent dans le visible. Les raies observées ainsi que les transitions correspondantes et les niveaux d'énergies auxquels elles correspondent sont recensés dans le Tableau 3-2. Les émissions lumineuses proviennent des désexcitations radiatives de l'hélium (atomique et le dimère), l'azote (l'ion moléculaire et la molécule), l'oxygène, l'hydrogène et l'hydroxyle (radical OH). A l'intérieur de la source, le plasma est majoritairement

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

composé des espèces de l'hélium (ions, molécules et atome excités). La présence de raies relatives aux espèces de l'air dans la plume démontre l'action du plasma sur son environnement. Hormis la raie d'hélium à 706 nm (d'intensité très élevée), la principale contribution vient des raies du premier système négatif et du second système positif de l'azote. Ces émissions se trouvent dans la gamme de 296 à 470 nm et sont responsables de la couleur violette de la plume, observée sur la photo de la Figure 3-1. L'intensité d'émission est proportionnelle au peuplement du niveau supérieur de la transition observée. Une diminution de l'intensité traduit une diminution de l'espèce dans l'état supérieur de la transition et à l'inverse une augmentation de l'intensité traduit le peuplement du niveau supérieur.

Espèces	λ (nm)	Transition	$E_{\text{haute}} - E_{\text{basse}}$ (eV)
OH	282	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (1,0)$	4,4 – 0
	308	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi (0,0)$	4,0 – 0
H	486	H_{β}	12,75 – 10,20
	656	H_{α}	12,09 – 10,20
O	615	$4d^5D^{\circ}_{0,1,2,3,4} - 3p^5P_{1,2,3}$	12,75 – 10,74
	777	$3p^5P_{1,2,3} - 3p^5S^{\circ}_2$	10,74 – 9,14
	844	$3p^3P_{0,1,2} - 3s^3S^{\circ}_1$	10,99 – 9,52
N ₂ Second système positif (SPS)	296	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (2,0)$	11,5 – 7,4
	315	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (1,0)$	11,3 – 7,4
	336	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (0,0)$	11,0 – 7,4
	353	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (1,2)$	11,3 – 7,8
	356	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (0,1)$	11,0 – 7,6
	367	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (3,5)$	11,8 – 8,4
	374	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (1,3)$	11,3 – 8,0
	380	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (0,2)$	11,0 – 7,8
	399	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (1,4)$	11,3 – 8,2
	405	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (0,3)$	11,0 – 8,0
	419	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g (2,6)$	11,5 – 8,6
N ₂ ⁺ Premier système négatif (FNS)	390	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ (0,0)$	18,8 – 15,6
	427	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ (0,1)$	18,8 – 15,9
	470	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+ (0,2)$	18,8 – 16,2
He	501	$3p^1P^{\circ}_1 - 2s^1S_0$	23,09 – 20,62
	587	$3d^3D_{1,2,3} - 2p^3P^{\circ}_{0,1,2}$	23,07 – 20,96
	667	$3d^1D_2 - 2p^1P^{\circ}_1$	23,07 – 21,22
	706	$3s^3S_1 - 2p^3P^{\circ}_{0,1,2}$	22,72 – 20,96
	728	$3s^1S_0 - 2p^1P^{\circ}_1$	22,92 – 21,22
He ₂	640	$d^3\Sigma_u^+ - b^3\Pi_g (0,0)$	20,5 – 18,6

Tableau 3-2 : espèces identifiées en fonction des raies observées sur le spectre obtenu à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹.
Pour chaque raie, la transition correspondante est précisée ainsi que les niveaux concernés.

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

Nous observons la présence de différentes raies de l'hélium ; parmi lesquelles, une raie correspondant à la désexcitation du dimère He_2 du niveau d $^3\Sigma_u^+$ vers le niveau b $^3\Pi_g$. Dans les jets de plasma, deux mécanismes permettant la formation de cette espèce sont principalement évoqués, une réaction à trois corps d'un atome métastable d'hélium et de deux hélium dans le fondamental et le transfert de charge d'un ion He_2^+ à une molécule N_2 (chapitre 1). Ainsi, l'observation de He_2 peut être un indicateur indirect de la présence de He^M ou He_2^+ .

Nous observons également la présence de différentes raies de l'hélium atomique, les niveaux supérieurs de ces transitions présentent des énergies élevées puisque comprises entre 23,09 eV pour le niveau $3p\ ^1P^{\circ}_1$ (observable via la raie à 501 nm) et 22,72 eV pour le niveau $3s\ ^3S_1$ (observable via la raie à 706 nm). Certaines des raies observées indiquent la présence d'hélium dans un état métastable dans notre jet. D'une part, la raie à 501 nm correspond à la désexcitation radiative vers le niveau métastable $2s\ ^1S_0$ à 20,62 eV. D'autre part, les raies à 587 nm et 706 nm sont des indicateurs indirects de la présence de métastables. Elles prouvent que les niveaux $2p\ ^3P^{\circ}_{0,1,2}$ sont peuplés, ceux-ci permettent la production de l'état métastable $2s\ ^3S_1$ (19,82 eV) au travers de la transition radiative à 1083 nm [27]. Malheureusement notre spectromètre ne permet pas d'observer cette raie. Notons que Douat et al. ont déterminé que le peuplement du niveau métastable $2s\ ^3S_1$ provient essentiellement de l'excitation par impact électronique [15]. Les espèces métastables présentent une longue durée de vie ainsi qu'une énergie élevée, 19,82 eV pour $2s\ ^3S_1$ et 20,62 eV pour $2s\ ^1S_0$ avec des durées de vie dans l'hélium pur de respectivement 6.10^5 s et 2.10^{-2} s [28]. Ces durées sont plus courtes dans un mélange hélium-air. Ces espèces peuvent interagir avec d'autres espèces du jet au travers de collisions ionisantes ou excitantes.

Nous n'observons pas d'ion d'hélium dans notre dispositif. Il est généralement admis que He_2^+ est majoritaire par rapport à He^+ dans les plasmas opérant à des pressions supérieures à 5 Torr [29]–[31]. Plus particulièrement, les résultats de simulation obtenus par Martens et al. pour une décharge à barrières diélectriques dans de l'hélium montrent une densité de He_2^+ dix fois plus élevée que celle de He^+ à la pression atmosphérique (760 Torr) [32]. Cependant cet ion n'est pratiquement pas observable optiquement car il s'agit d'un état répulsif dissociatif.

Une autre espèce d'énergie élevée présente dans la plume est l'ion N_2^+ dans l'état B $^2\Sigma_u^+$, d'énergie 18,8 eV. Il est observé via les transitions radiatives à 390 nm, 427 nm et 470 nm (premier système négatif de l'azote). Il s'agit du seul ion observé optiquement. La présence de cet ion est principalement associée à des processus d'ionisation Penning par les métastables d'hélium [15], [33], [34] ou de transfert de charge à partir de He_2^+ [35]–[37] lors de la diffusion de l'hélium dans l'air.

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la production de la molécule d'azote excitée N_2 ($C\ ^3\Pi_u$) peut provenir de collisions électroniques à partir du fondamental ($E \geq 11,0$ eV) ainsi que de processus de recombinaison de l'ion N_2^+ ($X\ ^2\Sigma_g^+$) avec un électron ou encore

de transfert de charge de N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$) à une molécule du mélange. Les présences d'hydrogène et d'hydroxyle sont, quant à elles, liées à des processus impliquant les molécules d'eau (présentes dans l'air et à l'état de traces dans la bouteille de gaz).

II-2 DISTRIBUTIONS SPATIALES DES ESPECES DU JET

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition spatiale des espèces le long du jet. Le spectromètre optique est placé sur le côté de la plume et est muni d'une fente (de largeur 1 mm) afin d'augmenter la résolution spatiale suivant l'axe z. Les mesures obtenues sont intégrées temporellement (temps d'exposition de 1 s et 2,5 s).

II-2-1 Etude d'un cas à une tension et un débit de gaz fixes

La Figure 3-22 présente les distributions spatiales le long de l'axe z des intensités lumineuses des différentes espèces observées dans le plasma pour un cas à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. La position z = 0 sur l'abscisse correspond à la sortie de la source et donc à l'entrée du jet dans l'air ambiant. Pour chaque espèce, nous avons suivi la transition la plus intense, OH à 308 nm, N₂ à 336 nm, N₂⁺ à 390 nm, H à 656 nm, He₂ à 640 nm, He à 706 nm et O à 777 nm. Nous avons également suivi l'émission à 587 nm de l'hélium.

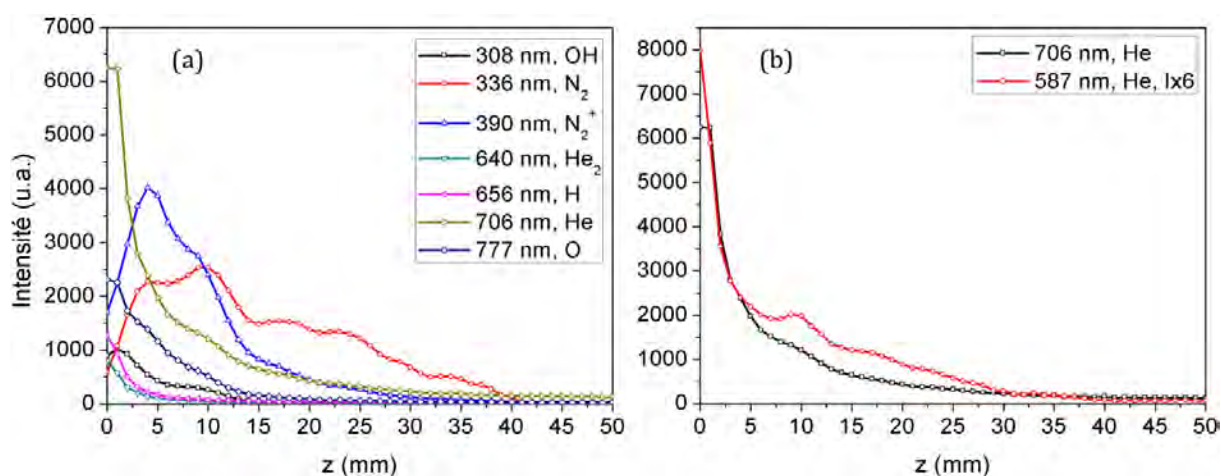


Figure 3-22 : distributions spatiales suivant l'axe z des intensités lumineuses pour : OH, N₂, N₂⁺, H, O, OH, He et He₂ (a), et de celles pour He à 706 et 587 nm (b) pour une tension de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹; le temps d'exposition de chaque spectre est de 2,5 s.

Précisons que les longueurs d'onde relatives aux transitions d'une même espèce évoluent de façon similaire, excepté celles de l'hélium pour lesquelles nous observons deux comportements légèrement différents ; ceux-ci sont illustrés sur la Figure 3-22 (b) avec les longueurs d'onde à 706 nm et 587 nm. L'intensité lumineuse à 587 nm est augmentée d'un facteur 6 pour faciliter sa comparaison avec celle à 706 nm. L'intensité lumineuse à 728 nm se comporte de façon similaire à celle à 706 nm le long de l'axe z et, les émissions à 501 nm et 667 nm de façon similaire à celle à 587 nm.

En fonction des espèces observées, les émissions lumineuses présentent des profils différents, observables sur la Figure 3-22 (a). En sortie de source, l'hélium est l'espèce majoritairement détectée entre $z = 0$ et $z = 2$ mm. L'intensité lumineuse à 706 nm chute brutalement entre $z = 0$ et $z = 3$ mm. Elle décroît ensuite rapidement de $z = 3$ à $z = 6$ mm, et de plus en plus lentement entre $z = 6$ et $z = 41$ mm (extrémité de la plume). A $z = 15$ mm son intensité ne représente plus que 10 % de sa valeur en sortie de source ($z = 0$ et $z = 1$ mm). L'intensité lumineuse à 587 nm, présente un profil proche de celle à 706 nm, excepté un maximum local à $z = 9$ mm, qui indique qu'il y a peuplement du niveau $3d^3D_{1,2,3}$ dans la plume. Au-delà de $z = 9$ mm son intensité diminue lentement, elle atteint 10 % de sa valeur maximale à $z = 21$ mm.

Les émissions du dimère d'hélium, du radical hydroxyle, de l'hydrogène et de l'oxygène sont majoritairement observées à proximité de la sortie de la source et diminuent avec la distance. L'intensité lumineuse du dimère d'hélium à 640 nm et de l'hydrogène à 656 nm chutent brutalement après la sortie de la source entre $z = 0$ et $z = 3$ mm (comme l'hélium atomique). A $z = 6$ mm, elles ne représentent plus que 10 % de leurs valeurs maximales respectives. Les émissions d'hydroxyle (308 nm) et d'oxygène (777 nm) décroissent rapidement entre $z = 0$ et $z = 14$ mm. A la position $z = 13$ mm, leurs intensités ne sont plus que 10 % de leurs valeurs maximales.

Les émissions relatives à l'azote présentent des évolutions différentes de celles précédemment décrites. Leurs intensités lumineuses augmentent dans la plume, après la sortie de la source, ce qui traduit un peuplement de leurs niveaux supérieurs dans le jet. L'intensité lumineuse de N_2^+ augmente rapidement entre $z = 0$ et $z = 4$ mm, puis diminue rapidement entre $z = 4$ et $z = 14$ mm et décroît lentement de $z = 14$ à $z = 41$ mm. A 21 mm, son intensité représente 10 % de sa valeur maximale. L'évolution de l'azote moléculaire présente un profil plus complexe, il peut se découper en 5 régions. Son intensité lumineuse augmente rapidement entre $z = 0$ et $z = 4$ mm puis lentement entre $z = 4$ et $z = 10$ mm, (elle forme une sorte de palier). Entre $z = 10$ et $z = 15$ mm son intensité décroît rapidement. De $z = 15$ mm à $z = 24$ mm l'intensité diminue très lentement (passant de 61 % de sa valeur maximale à 51 %). L'intensité diminue ensuite, légèrement plus rapidement, jusqu'à disparaître entre $z = 24$ mm et l'extrémité de la plume à $z = 41$ mm.

Les intensités lumineuses de l'hélium sont maximales à proximité de la source et elles diminuent rapidement sur les premiers millimètres après la sortie. A l'intérieur de la source, le gaz est principalement de l'hélium (pureté $\geq 99,9999$ %). Lors de la propagation de la plume à l'air libre, la fraction molaire d'air augmente le long de l'axe z alors que la fraction d'hélium diminue (abordé précédemment dans la partie I-1-2). Ce changement de la composition du mélange de gaz induit de nouveaux processus réactionnels. Les électrons peuvent faire des collisions avec les espèces de l'air au détriment de collisions avec l'hélium. Les espèces de l'hélium peuvent également se désexciter lors de collisions avec les espèces de l'air (quenching). Les intensités maximales de l'oxygène, l'hydrogène et l'hydroxyle à proximité de la source peuvent être

expliquée par la présence d'impuretés dans la bouteille, cependant ces quantités sont faibles (H_2O , O_2 , $\text{H}_2 \leq 0,5$ ppm). Elles peuvent également être issues de la désorption des éléments du dispositif (canalisations et source).

Bien que cela soit qualitatif, il semble qu'à partir de $z = 5$ mm les émissions des espèces de l'azote deviennent les principales responsables de l'émission lumineuse du jet, et qu'à partir de 14 mm l'azote moléculaire soit l'espèce radiative très largement dominante dans la plume. A cette distance les autres espèces ont énormément diminué voire disparu. Ces mesures sont en adéquation avec l'observation des changements de couleur le long de la plume sur la Figure 3-1 ; la couleur violette, quelques millimètres après la sortie de la source, est due à l'azote. De plus, l'augmentation des émissions de l'azote dans la plume, indique clairement que ces espèces sont produites dans l'air et non dans la source. Cela confirme que le mélange hélium-air se produit après la sortie du tube.

II-2-2 Influence de la tension sur les distributions spatiales

La Figure 3-23 présente les distributions spatiales des intensités lumineuses de He (a), O (b), N_2 (c) et N_2^+ (d).

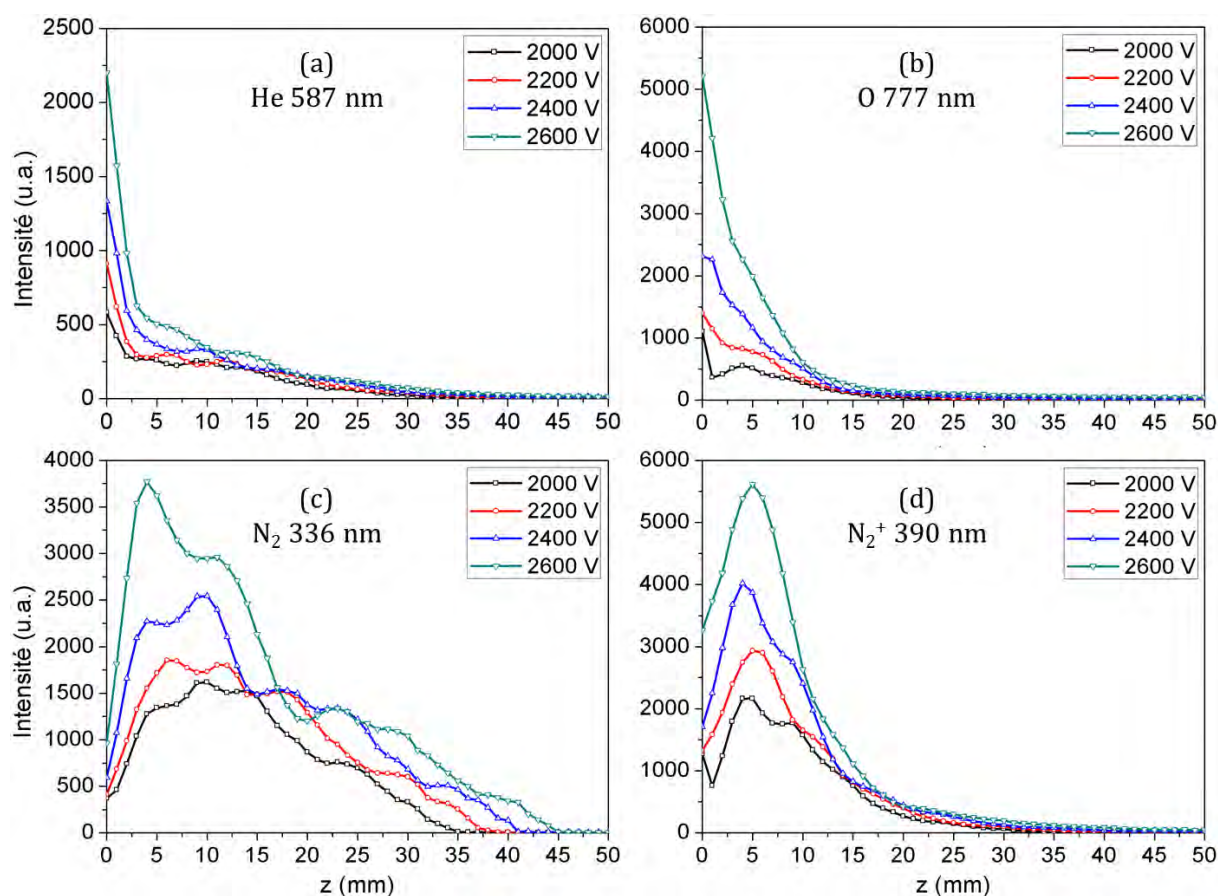


Figure 3-23 : distributions spatiales des intensités lumineuses de He à 587 nm (a), O à 777 nm (b), N_2 à 336 nm (c) et N_2^+ à 390 nm (d), pour différentes tensions à $2,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps d'exposition est de 2,5 s.

Les mesures de distribution spatiale ont été reproduites à différentes tensions pour un débit fixe de 2,3 L.min⁻¹. L'intensité lumineuse de l'hélium à 706 nm est beaucoup plus élevée que celles des autres espèces et, puisque les intensités augmentent avec la tension, cela provoque la saturation de sa mesure sur les spectres obtenus pour les premiers millimètres de la propagation. Nous avons choisi de ne pas diminuer le temps d'exposition du spectromètre optique, c'est pourquoi dans la suite nous ne suivons plus que l'émission d'hélium à 587 nm.

Pour chaque espèce, l'intensité lumineuse augmente avec la tension. Ces résultats indiquent que l'efficacité d'excitation et d'ionisation dans le jet augmente avec la tension. Nous observons que les profils obtenus pour l'hélium, l'oxygène et l'azote évoluent de façon semblable quelle que soit la tension appliquée. Globalement, ces espèces restent localisées dans la même zone de la plume, entre $z = 0$ et $z = 30$ mm pour He et N₂⁺ et entre $z = 0$ et $z = 15$ pour O. La tension ne semble que peu affecter leurs répartitions le long du jet. A l'inverse, la région occupée par l'azote moléculaire s'élargit dans la même direction que la plume, de 35 mm à 45 mm, lorsque la tension augmente.

II-2-3 Influence du débit sur les distributions spatiales

Nous avons réalisé des mesures à différents débits pour une tension fixe de 2400 V. Les débits étudiés correspondent à des écoulements laminaires. La Figure 3-24 présente les distributions spatiales des intensités lumineuses de He (a), O (b), N₂ (c) et N₂⁺ (d).

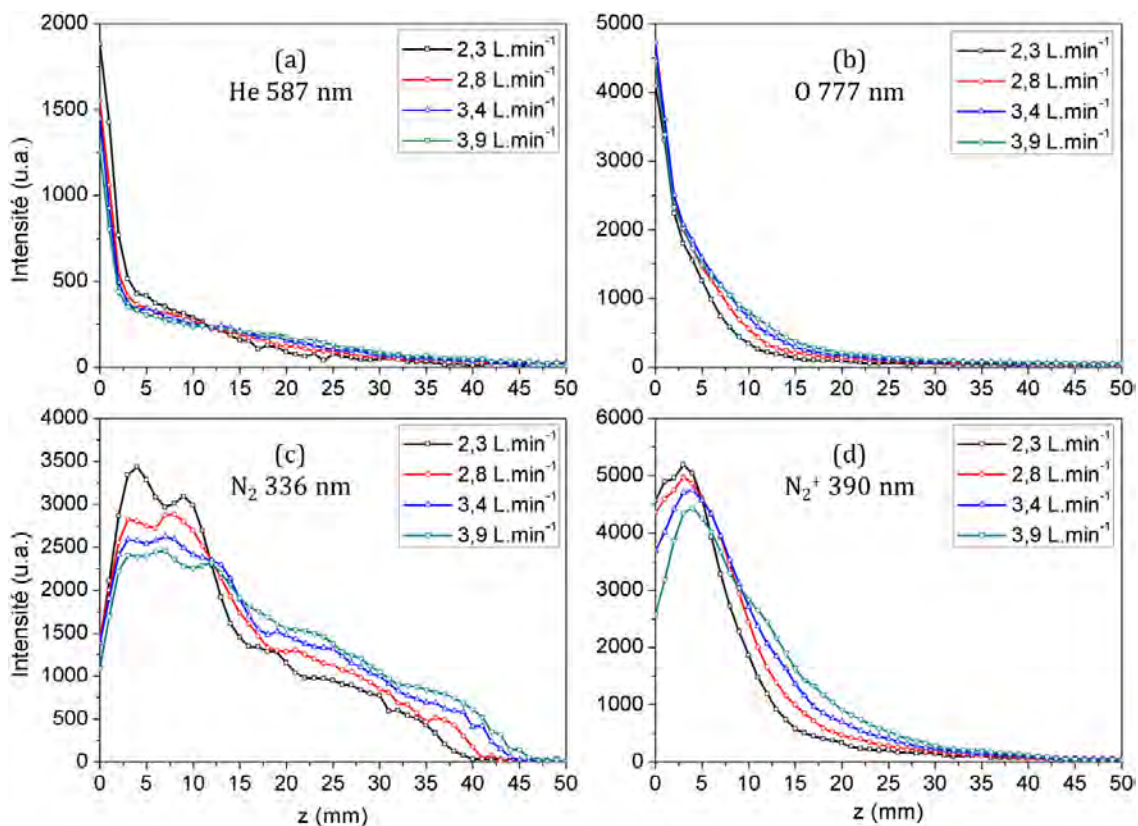


Figure 3-24 : distributions spatiales des intensités lumineuses de He à 587 nm (a), O à 777 nm (b), N₂ à 336 nm (c) et N₂⁺ à 390 nm (d), pour différents débits à une tension fixe de 2400 V. Le temps est de 1,0 s.

D'une part, quelle que soit l'espèce observée, son profil s'élargit avec le débit de gaz. Dans la partie I-1-2, nous avons vu que la longueur de la plume augmente avec le débit tant que l'écoulement reste laminaire, et que cette longueur dépend de la fraction molaire d'hélium dans le jet. A une position fixe, la fraction d'hélium augmente avec le débit. Il est probable que l'élargissement des profils dépende de la répartition du mélange He-air dans le jet.

D'autre part, lorsque le débit augmente, les intensités lumineuses de He, N_2 et N_2^+ diminuent à proximité de la source. L'intensité de l'hélium diminue avec le débit entre $z = 0$ et $z = 12$ mm. Au-delà, comme le profil s'élargit, l'intensité d'hélium à une position fixe augmente avec le débit. Pour N_2 , l'intensité est maximale à bas débit pour $z \leq 12$ mm. Entre $z = 12$ mm et $z = 15$ mm, cette tendance s'inverse et à partir de $z = 15$ mm l'intensité augmente avec le débit du fait de l'élargissement de la zone de présence. Pour N_2^+ la transition entre la zone sur laquelle l'intensité est maximale à bas débit et celle où l'intensité est maximale à haut débit se situe entre $z = 5$ mm et $z = 9$ mm. Une hypothèse permettant d'expliquer cette diminution (sur les premiers millimètres) est liée à la durée de séjour des espèces. Les espèces neutres suivent l'écoulement du gaz. Si nous considérons que la vitesse du gaz est la même dans tout le jet (sans considérer un champ de vitesse parabolique) ; pour parcourir une distance d'un centimètre dans le jet, une espèce neutre met environ $70 \mu s$ à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ (soit une vitesse de $15,2 \text{ m.s}^{-1}$) et pour parcourir cette même distance à $3,9 \text{ L.min}^{-1}$ (soit une vitesse de 26 m.s^{-1}) elle met $40 \mu s$. Le temps de séjour des espèces à chaque position diminue et la probabilité d'être excitées ou ionisées à une certaine position va alors décroître avec l'augmentation du débit. Notons que dans le cas de l'oxygène, nous n'observons pas à proximité de la source de diminution de l'intensité avec le débit. Les profils sont confondus sur les deux premiers millimètres après la sortie de la source et ce n'est qu'au-delà de cette distance que les profils se séparent et s'élargissent avec le débit.

Les distributions spatiales des espèces du jet ont été étudiées en fonction de la tension et du débit de gaz. Ainsi, il apparaît que pour augmenter l'intensité lumineuse de ces espèces, et donc le peuplement du niveau supérieur de la transition observée, il faille appliquer une tension élevée dans les conditions permises par le dispositif. Alors que, pour maximiser les zones de présence des espèces du jet, le mieux est d'augmenter le débit, tout en restant dans un régime laminaire. Cependant cela a pour conséquence de diminuer leurs intensités sur plusieurs millimètres après la sortie de la source.

II-3 DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DES ESPECES DU JET

Après avoir étudié la distribution spatiale des principales espèces du jet le long de son axe de propagation, nous nous sommes intéressés à l'évolution spatio-temporelle de ces espèces pour un couple débit-tension de $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ et 2400 V . Pour chacune des alternances, la propagation du jet a été enregistrée à l'aide de la caméra ICCD équipée de filtres interférentiels, ceux-ci sont décrits dans le chapitre 2. Les résultats obtenus sont présentés dans cette partie.

II-3-1 La décharge en alternance positive

II-3-1-1 Décharge intégrée sur la demi-période

Nous nous sommes d'abord intéressés à la distribution des espèces sur une demi-période. Les images obtenues pour les longueurs d'onde étudiées sont présentées sur la Figure 3-25. Ces images sont intégrées sur les 25 μ s de l'alternance positive du signal de tension. Elles correspondent à la propagation du front d'ionisation (environ 1 μ s) et à ce qui se produit après son extinction. Il est à noter que dans la suite, l'émission suivie pour l'azote excité est celle à 380 nm.

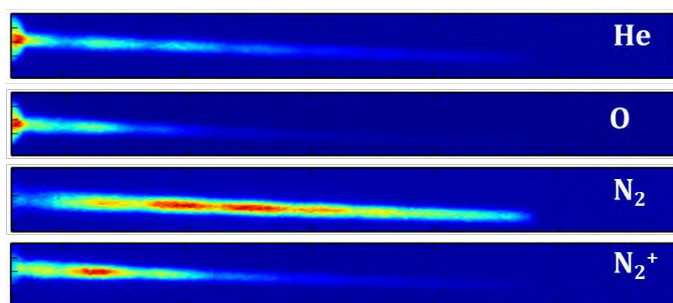


Figure 3-25 : images filtrées en longueur d'onde, intégrées sur la demi-période positive à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les espèces suivies sont He à 587 nm, O à 777 nm, N₂ à 380 nm et N₂⁺ à 390 nm, temps d'exposition de 25 μ s.

La répartition des espèces le long de l'axe du jet coïncide avec les résultats obtenus avec le spectromètre optique. Les émissions de l'hélium et de l'oxygène sont maximales à proximité de la source. Elles diminuent rapidement le long de la plume et ne sont pratiquement plus visibles à son extrémité. L'azote et l'ion moléculaire d'azote atteignent leurs valeurs maximales quelques millimètres après la sortie de la source. L'intensité de N₂⁺ décroît ensuite rapidement alors que N₂ se maintient tout le long du jet. Pour les émissions de He, N₂ et N₂⁺, les mêmes tendances ont été observées par Franzke et al. [33].

Notons que l'oxygène présente une intensité très élevée en bout de source voire à l'intérieur du diélectrique. Cela semble indiquer la présence d'oxygène dans la source qui peut provenir d'impuretés présentes dans la bouteille de gaz ou de la désorption du diélectrique (canalisation et source). L'hélium utilisé dans nos expériences est de pureté 6.0 ($\geq 99,9999\%$), les impuretés présentes sont au maximum de 0,5 ppm pour la vapeur d'eau, ainsi que pour le dioxygène, le dihydrogène et la molécule d'azote, et de 0,1 ppm pour le monoxyde et le dioxyde de carbone. Ces quantités sont faibles et il est possible que la majeure partie des impuretés proviennent de la désorption des canalisations acheminant l'hélium à la source ou de la source elle-même. Pour vérifier cette assertion et éventuellement limiter les impuretés, il faudrait tester un dispositif avec des canalisations dont le matériau est inerte, idem pour la source.

Nous remarquons également sur ces images des maxima locaux le long de l'axe de propagation. Dans la partie I-2-2, nous avons vu que lors de la propagation du streamer, l'intensité présente des maxima locaux le long du jet. Les maxima observés sur les images intégrées sur la demi-période correspondent probablement à ceux observés au cours de la propagation.

II-3-1-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume

La propagation du streamer positif a été enregistrée avec des portes de 10 ns, afin de suivre sa progression selon les longueurs d'onde choisies. Dans un premier temps, l'observation s'est portée sur la plume dans son ensemble. A partir des images obtenues à la caméra, nous avons tracé l'évolution temporelle de l'intensité lumineuse (intégrée spatialement sur chaque image) de He, O, N₂ et N₂⁺ au cours de la propagation du streamer dans l'air. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3-26. Pour chaque longueur d'onde, l'intensité lumineuse a été normalisée par rapport à sa valeur maximale. Des images filtrées de la propagation du front, enregistrées à différents instants, apparaissent sur la Figure 3-27.

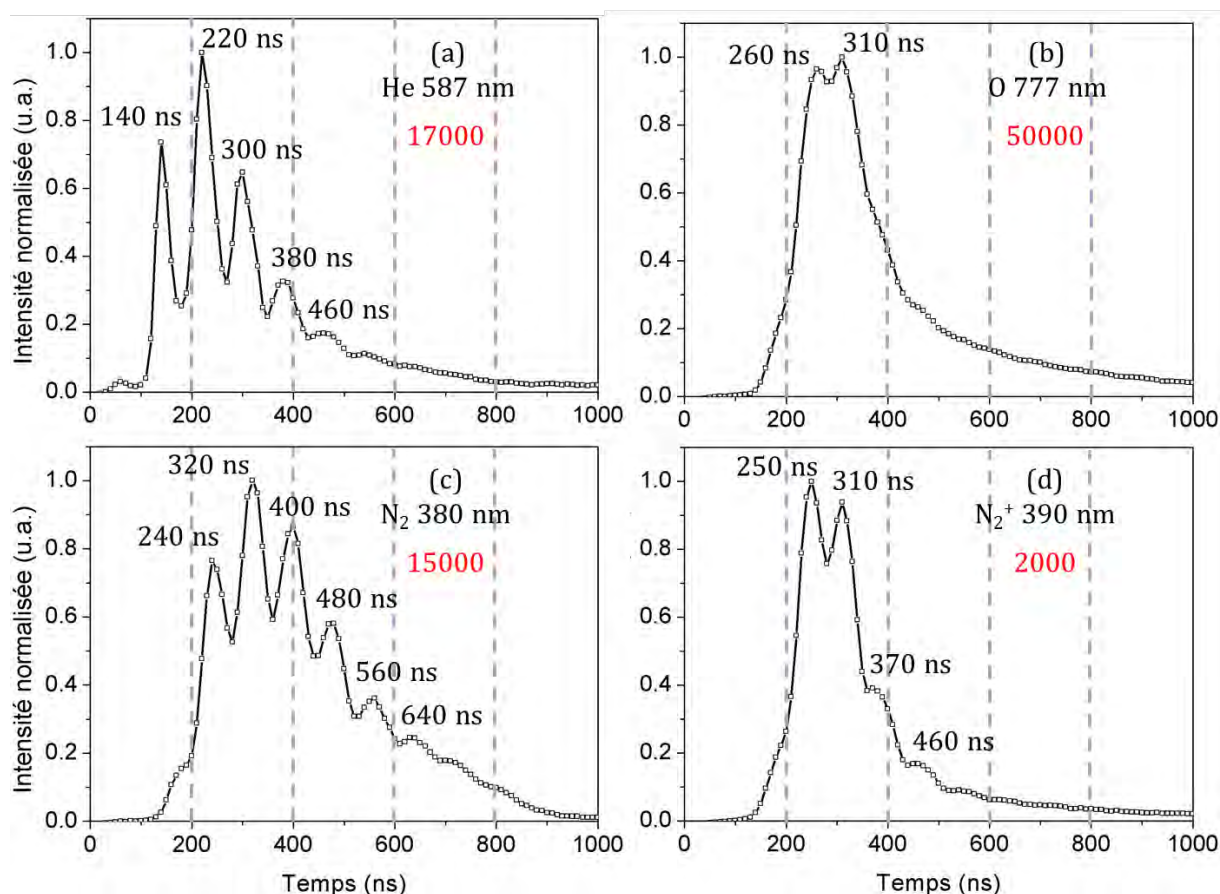


Figure 3-26 : intensités lumineuses de He (a), O (b), N₂ (c) et N₂⁺ (d) en fonction du temps, pour l'alternance positive à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum de chaque espèce. Les valeurs en rouge indiquent l'accumulation utilisée avec chaque filtre.

Il apparaît sur la Figure 3-26 que les espèces ne sont pas produites aux mêmes instants lors de la propagation du streamer dans l'air. A la sortie de la plume dans l'air, l'hélium est détecté dès 110 ns. Son intensité augmente rapidement et atteint 74 % de sa valeur maximale à 140 ns et sa valeur maximale à 220 ns. Entre 140 ns et 460 ns, l'intensité oscille atteignant des maxima locaux périodiquement, toutes les 80 ns soit à une fréquence de 13 MHz.

L'émission d'oxygène est détectée à la sortie de la source à 130 ns et augmente jusqu'à atteindre une valeur proche de sa valeur maximale à 260 ns. Entre 260 ns et 310 ns l'intensité évolue peu, puis elle diminue rapidement jusqu'à 440 ns et plus lentement après. Comparativement aux autres espèces, l'émission d'oxygène est assez importante dans le canal à l'arrière de la tête du streamer (Figure 3-27). L'intensité d'oxygène dans le canal devient plus importante que dans la tête à partir de 580 ns.

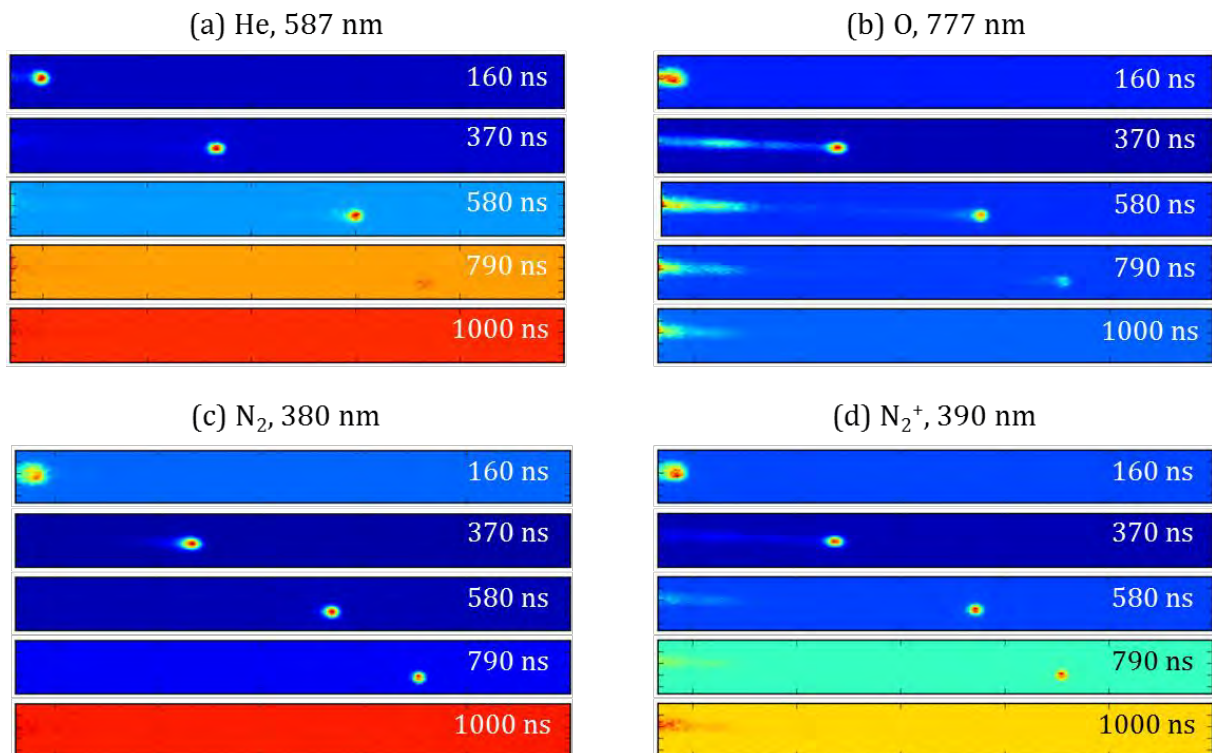


Figure 3-27 : images filtrées de la propagation du streamer positif à différents temps, pour : He à 587 nm (a), O à 777 nm (b), N₂ à 380 nm (c) et N₂⁺ à 390 nm (d). Temps d'exposition : 10 ns. L'origine des temps est prise à partir du front de montée du signal de synchronisation. Chaque image est normalisée par rapport à sa valeur maximale.

L'émission d'azote moléculaire est observée à partir de 130 ns. Son intensité augmente et atteint 77 % de sa valeur maximale à 240 ns, et sa valeur maximale à 320 ns. L'intensité lumineuse de l'azote oscille entre 240 et 640 ns, elle atteint des maxima

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

locaux toutes les 80 ns, soit à une fréquence de 13 MHz, comme pour celle de He à 587 nm.

L'ion moléculaire d'azote est détecté à 120 ns, son intensité augmente et atteint sa valeur maximum à 250 ns, elle décroît à 76 % de sa valeur maximale et augmente à nouveau pour atteindre un deuxième maximum à 310 ns. Elle décroît ensuite rapidement jusqu'à 440 ns et plus lentement après. Nous remarquons que le profil présente deux maxima locaux de faible amplitude à 370 ns et 460 ns.

L'hélium est la première espèce détectée lors de la sortie du streamer dans l'air, c'est également la seule espèce présentant un pic d'intensité avant 200 ns. A l'intérieur de la source, elle est l'espèce majoritairement présente, et ce n'est qu'après la sortie du streamer dans l'air que la composition du gaz évolue vers un mélange He-air, permettant l'excitation et l'ionisation des espèces de l'air dans le jet.

Notons que les émissions de ces espèces cessent d'être observées au niveau du front d'ionisation à des instants différents. L'hélium n'est plus détecté à partir de 800 ns, l'oxygène à partir de 890 ns, l'ion d'azote à partir de 900 ns et l'azote moléculaire à partir de 950 ns. Dans le cas de l'oxygène, le canal reste visible après la disparition de l'émission lumineuse au niveau du front d'ionisation, il est encore observable après 1000 ns sur la Figure 3-27 (b), il est également possible de deviner la présence de N_2^+ dans le canal à proximité de la source sur la Figure 3-27 (d).

D'autre part, sur la Figure 3-26, les intensités normalisées de l'hélium (a) et de la molécule d'azote (c) suivent des profils similaires, légèrement décalés dans le temps. Les maxima d'intensité de ces espèces se produisent à une fréquence proche des oscillations du signal de tension, respectivement 13 MHz et 15 MHz. Il est probable que les oscillations sur les profils de l'hélium et de l'azote soient dues à celles du signal de tension. Ces résultats suggèrent que les niveaux supérieurs des transitions de l'hélium et de l'azote sont peuplés, du moins en partie, par impact électronique. L'intensité lumineuse de l'hélium atteint son maximum plus tôt, et décroît plus vite au cours du temps que celle de l'azote moléculaire. A 560 ns elle ne représente plus que 10 % de sa valeur maximale alors que, pour N_2 cette proportion est atteinte à 800 ns. De plus, nous avons vu que l'émission d'hélium au niveau du front d'ionisation n'est plus observable à partir de 800 ns alors que celle de l'azote le reste jusqu'à 950 ns.

Une hypothèse est proposée pour expliquer la diminution d'intensité et l'extinction plus rapide de l'hélium, elle repose sur l'évolution de l'énergie moyenne des électrons. L'énergie du niveau supérieur de la transition à 587 nm de l'hélium est de 23,07 eV et celle du niveau supérieur de la transition à 380 nm de N_2 est de 11,0 eV. Si ces niveaux sont tous deux excités à partir de leurs niveaux fondamentaux, cette diminution plus rapide de l'intensité de l'hélium peut être expliquée par la diminution de l'énergie moyenne des électrons présents à l'avant du front d'ionisation au cours de sa propagation, en accord avec Jomaa et al. [10]. Les électrons ne disposent plus de

l'énergie suffisante pour ioniser efficacement l'hélium mais le sont encore suffisamment pour l'azote.

Les intensités lumineuses de l'oxygène (Figure 3-26 (b)) et de l'ion moléculaire d'azote (Figure 3-26 (d)) suivent un profil similaire. Leurs intensités augmentent rapidement pour atteindre quasiment simultanément un premier maximum, à 260 ns pour O et 250 ns pour N_2^+ et un second à 310 ns. Ils diminuent ensuite tous les deux rapidement entre 310 ns et 440 ns. De plus, leurs profils semblent moins marqués par les oscillations de la tension que ceux de He et N_2 .

Il est probable que les processus d'ionisation et d'excitation par impact électronique ne soient pas les principaux pour N_2^+ et O. Les résultats expérimentaux de Douat et al. leurs ont permis de déterminer que, pour leur dispositif de micro-jet, les processus de créations de l'ion d'azote et de l'oxygène reposent majoritairement sur des collisions avec les atomes d'hélium métastable [15].

L'émission à 587 nm, nous permet d'observer la transition vers le niveau $2p\ ^3P^o_{0,1,2}$ qui se désexcite ensuite radiativement vers le niveau métastable $2s\ ^3S_1$ [27]. Douat et al. ont déterminé que cette cascade radiative participe à hauteur de 22 % à la production totale des états métastables $2s\ ^3S_1$, l'essentiel de la production étant assuré par excitation directe par impact électronique [15].

Nous supposons donc que des métastables d'hélium sont créés dans notre streamer au cours de sa propagation, au moins au travers de cette réaction. Il est probable que, comme pour Douat et al., les processus de création de N_2^+ et d'O fasse intervenir des collisions avec les métastables d'hélium.

Jomaa a démontré dans sa thèse que la création d'oxygène atomique pouvait également provenir de l'attachement dissociatif sur O_2 des électrons présents à l'arrière du streamer et d'énergies plus faibles que ceux présents au niveau du front d'ionisation [10]. Il n'est donc pas à exclure que ce mécanisme intervienne également dans notre cas. Il est probable que la présence d'oxygène dans le canal pendant et après la disparition du front, observé via la transition à 777 nm, soit liée à ce mécanisme.

II-3-1-3 Evolution temporelle des premiers instants de la décharge dans l'air

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux premiers instants de la propagation du streamer positif dans l'air. Pour cela nous avons effectué un zoom afin d'observer les 15 premiers millimètres après la sortie de la source.

La Figure 3-28 présente l'évolution temporelle des intensités lumineuses (intégrées spatialement sur chaque image) de He, O, N_2 et N_2^+ . Les évolutions sont similaires à celles observées dans la partie précédente entre 0 et 260 ns, temps à partir duquel le front sort de la région observée.

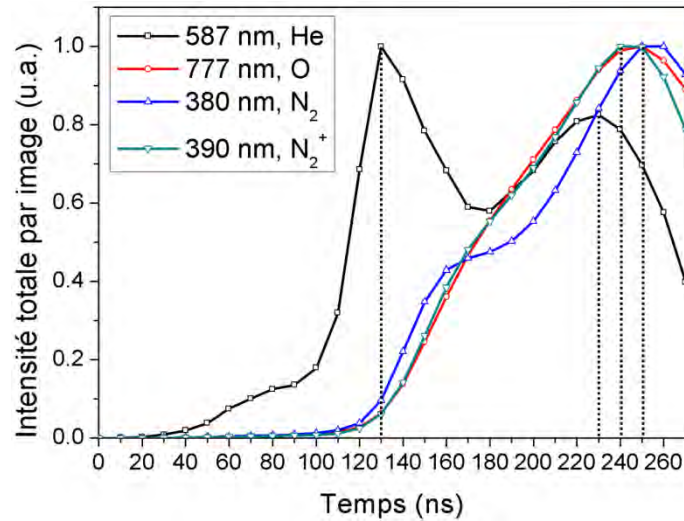


Figure 3-28 : intensités lumineuses de He, O, N₂ et N₂⁺ en fonction du temps ; pour l'alternance positive à une tension de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport à leurs maxima respectifs. Les accumulations de la caméra sont de 18k pour He, 50k pour O, 20k pour N₂ et 2k pour N₂⁺.

Dans la partie précédente (II-3-1-2), nous avons conclu qu'un des processus de peuplement de l'azote moléculaire est, comme pour l'hélium, l'excitation par impact électronique. Nous observons un décalage entre le maximum du second pic de He à 230 ns et celui de N₂ à 250 ns. Un décalage similaire était déjà observable sur les résultats de la Figure 3-26. Les durées de vie moyenne de He et N₂ sont respectivement de 14 ns [38] et 41 ns [39], cette différence de durée de vie pourrait expliquer le décalage observé. Les profils d'intensité sont intégrés spatialement et ne permettent pas d'étudier la répartition des espèces dans le streamer lors de sa propagation. La Figure 3-29 présente des images des émissions de He, O, N₂ et N₂⁺ à trois instants de la propagation.

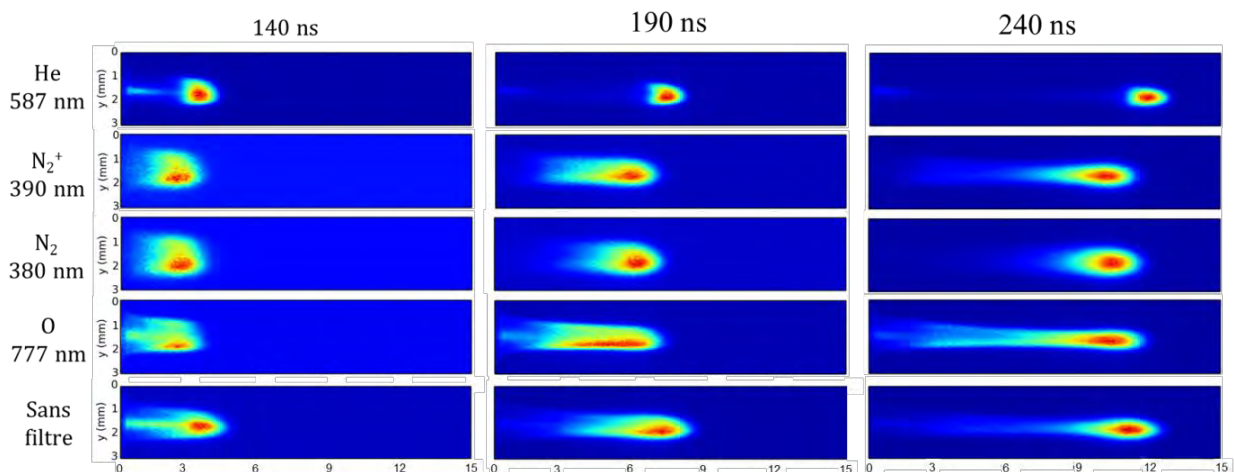


Figure 3-29 : images des émissions de He, O, N₂ et N₂⁺ lors la propagation du streamer, à 140 ns, 190 ns et 240 ns. Temps d'exposition : 10 ns. L'intensité est normalisée pour chaque image. La tension appliquée est de 2400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

Chapitre 3 : Résultats - Hélium

Les images obtenues sans filtre sont également présentées à titre comparatif. Lors de cette mesure la décharge est apparue dans l'air à 70 ns. En fonction de l'espèce observée, l'émission lumineuse est localisée à différents endroits du streamer. L'hélium est observée au niveau de la tête, légèrement en avant des autres espèces. Elle adopte une forme ovale de petite dimension comparée aux émissions des autres espèces. Notons qu'à 140 ns, lorsque le front d'ionisation est le plus proche de la source, l'émission d'hélium dans le canal est bien visible, diminue progressivement puis est faible à 190 ns et 240 ns.

Les émissions de N_2 , N_2^+ et O sont systématiquement situées derrière l'émission d'hélium. Le front de leurs émissions respectives se trouve toujours à la même distance de la source. N_2 adopte rapidement une forme ovale qu'il conserve au cours du temps. N_2^+ présente également une forme ovale mais plus étalée vers l'arrière. L'émission de l'oxygène est, quant à elle, répartie sur pratiquement toute la longueur du canal.

Les durées de vie moyenne des transitions observées sont de 14 ns pour l'hélium [38], 21 ns pour l'oxygène [27], 41 ns pour la molécule d'azote [39] et 55 ns pour l'ion d'azote [40]. Pour He, N_2 et N_2^+ ces durées de vie peuvent expliquer les étalements des émissions de ces espèces, plus longs pour N_2 et N_2^+ que pour He.

Cependant la durée de vie de la transition de l'oxygène ne permet pas d'expliquer sa répartition sur tout le canal. Il est plus probable que cette répartition de l'émission de l'oxygène s'explique par le processus d'attachement dissociatif des électrons de faibles énergies présents dans le canal sur les molécules O_2 (déjà abordé dans la partie II-3-1-2), en accord avec les résultats de Jomaa [10].

II-3-1-4 La décharge positive vue de face

L'imagerie filtrée a également été utilisée pour observer la décharge vue de face en fonction des longueurs d'onde de l'hélium et de l'ion d'azote moléculaire. Des images enregistrées à différents instants sont présentées sur la Figure 3-30.

Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer et sont comparées à celles obtenues sans filtre.

La sortie du jet dans l'air a été évaluée à $t = 110$ ns. Dans la partie I-2-5-1 nous avons vu que l'émission observée sans filtre présente la forme d'un disque après la sortie de la source, puis elle adopte une forme annulaire. Le diamètre de l'anneau décroît au cours de la propagation, jusqu'à ce qu'il se referme, reprenant la forme d'un disque. Cette forme paraît légèrement oblongue du fait de l'alignement imparfait entre la caméra et la sortie de la source.

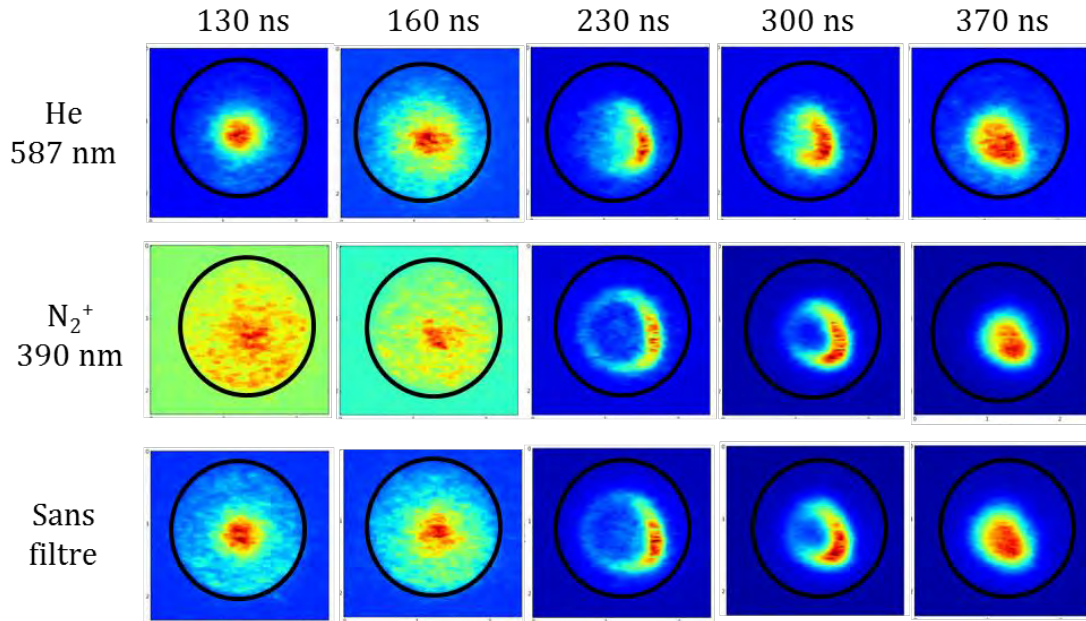


Figure 3-30 : images de la décharge vue de face pour les émissions de He et N_2^+ ainsi que celles obtenues sans filtre. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer positif ; à une tension de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

Les résultats de la Figure 3-30 permettent de comparer les émissions de l'hélium et de l'ion moléculaire d'azote avec l'émission totale, obtenue sans filtre.

Jusqu'à 200 ns l'émission de N_2^+ est diffuse alors que celle de l'hélium présente l'aspect d'un disque, semblable à celui observé sans filtre. A partir de 200 ns les émissions adoptent toutes une forme annulaire.

Dans le cas de l'hélium, l'émission reste relativement élevée au centre de l'anneau, ce qui n'est pas le cas de N_2^+ . L'anneau d'hélium se referme à 340 ns et celui de l'ion d'azote à 360 ns.

Nous avons déterminé précédemment (partie II-3-1-2) que le processus d'excitation par impact électronique intervient dans la production d'hélium dans l'état $3d\ ^3D_{1,2,3}$, observé via la transition radiative à 587 nm. La forme annulaire observée pour l'émission d'hélium peut s'expliquer par la distribution du champ électrique et de la densité électronique lors de la propagation du streamer. En effet, à partir de modèles numériques plusieurs auteurs déterminent que les répartitions du champ électrique et de la densité électronique présentent une forme annulaire [12], [13], [41].

Au regard de la distribution annulaire de l'émission de N_2^+ , dont nous avons conclu que le peuplement provenait de collisions avec les métastables d'hélium (ionisation Penning) en accord avec [15], il semble que ces collisions se produisent sur le pourtour du jet, à l'interface avec l'air ambiant.

II-3-2 La décharge en alternance négative

Les mesures effectuées pour l'alternance positive ont été reproduites pour la décharge se produisant lors de l'alternance négative.

II-3-2-1 Décharge intégrée sur la demi-période

Nous nous sommes d'abord intéressés à la distribution des espèces sur la demi-période négative. Les images obtenues pour les longueurs d'onde étudiées sont présentées sur la Figure 3-31. Ces images sont intégrées sur 25 μs .

Les émissions de l'oxygène et de l'hélium sont maximales à proximité de la sortie de la source et diminuent le long de l'axe z. L'intensité de l'azote moléculaire atteint, quant à elle, sa valeur maximale légèrement en décalé de la sortie de source et reste intense sur toute la longueur du canal. Ces espèces présentent des répartitions semblables à celles de l'alternance positive, bien que la longueur de propagation du streamer négatif soit inférieure à celle du streamer positif. La répartition de l'ion moléculaire d'azote est différente de celle observée lors de l'alternance positive. La distribution spatiale de son intensité ressemble à celles observées pour l'hélium et l'oxygène. Son intensité est maximale à proximité de la source et décroît le long de l'axe z.



Figure 3-31 : images filtrées en longueur d'onde, intégrées sur la demi-période négative à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les espèces suivies sont He à 587 nm, O à 777 nm, N₂ à 380 nm et N₂⁺ à 390 nm, temps d'exposition de 25 μs .

II-3-2-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume

Comme pour l'alternance positive, les évolutions temporelles des longueurs d'onde de He, O, N₂ et N₂⁺ durant l'alternance négative ont été tracées en fonction du temps. L'intensité lumineuse est intégrée spatialement sur chaque image. La Figure 3-32 présente les résultats obtenus.

Nous avons vu dans la partie I-2-3 de ce chapitre que, pour un streamer négatif, l'émission lumineuse provient du canal en entier et non principalement du front comme pour un streamer positif. De plus, son maximum d'intensité ne se trouve pas forcément à son extrémité. Le canal se propage sur 16 mm environ en 450 ns. Son extrémité étant

très diffuse la distance effective ainsi que le temps auquel elle est atteinte est plus difficile à évaluer que dans le cas positif.

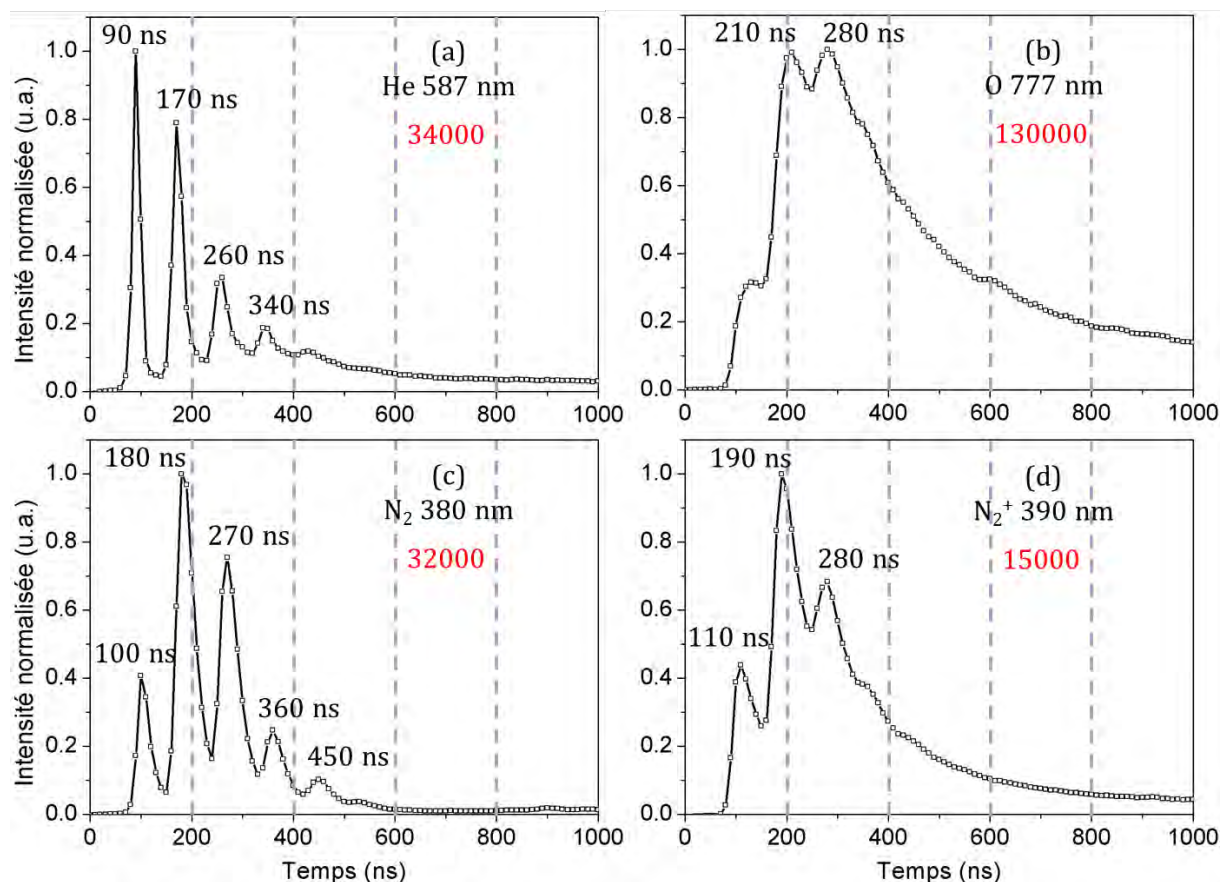


Figure 3-32 : intensités lumineuses de He (a), O (b), N₂ (c) et N₂⁺ (d) en fonction du temps, pour l'alternance négative à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum de chaque espèce. Les valeurs en rouge indiquent l'accumulation utilisée avec chaque filtre.

Comme pour la décharge positive, nous observons deux types de profils différents. D'une part les profils présentant des oscillations périodiques de l'intensité : l'hélium (a), la molécule d'azote (b) et l'ion d'azote (d) (dont ce n'était pas le cas lors de l'alternance positive). Les oscillations de l'intensité se produisent à une fréquence de 11 MHz à 13 MHz, et les oscillations du signal de tension à une fréquence de 15 MHz. Il est probable que les variations de l'intensité dépendent de celles de la tension, comme pour l'alternance positive.

Ces résultats suggèrent que ces espèces sont excitées ou ionisées par impact électronique. Il est à noter que les intensités lumineuses de He et N₂ diminuent énormément entre chaque pic (à 10 % de la valeur maximale de l'hélium et 20 % de celle de l'azote). D'autre part, le profil de l'oxygène (b) semble moins influencé par les variations du signal de tension.

Il apparaît également que la décroissance de l'intensité lumineuse de l'oxygène est plus lente que celle des autres espèces. Après 1 μ s son intensité représente encore 15 % de sa valeur maximale. Il est probable que, comme pour la décharge positive, l'oxygène observé en fin de décharge soit principalement dû aux collisions avec des électrons de faible énergie présents dans le canal.

II-3-2-3 Evolution temporelle des premiers instants de la décharge

Les résultats obtenus pour un zoom sur les 15 premiers millimètres après la sortie de la source sont observables sur la Figure 3-33. A $t = 300$ ns, le canal atteint la limite des 15 mm au-delà de laquelle son extrémité sort de la zone observée.

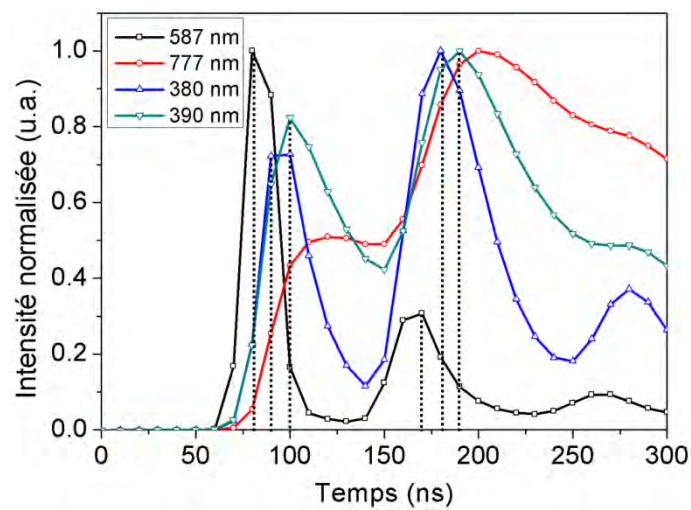


Figure 3-33 : intensités lumineuses de He (587 nm), O (777 nm), N₂ (380 nm) et N₂⁺ (390 nm) en fonction du temps ; pour l'alternance négative à une tension de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport à leurs maxima respectifs. Les accumulations de la caméra sont de 18k pour He, 150k pour O, 43k pour N₂ et 18k pour N₂⁺.

Les profils présentés sont similaires à ceux observés dans la partie précédente entre 0 et 300 ns, temps auquel le canal atteint l'extrémité de la région observée. Nous remarquons que les profils de He, N₂ et N₂⁺ présentent des évolutions similaires mais légèrement décalées.

Le profil de N₂ présente un décalage de 10 ns avec celui de He, et N₂⁺ un décalage de 10 ns par rapport à N₂ et de 20 ns par rapport à l'He. Ce décalage est également visible sur les profils de la Figure 3-32.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition spatiale de ces espèces lors de la propagation du streamer négatif. Les distributions spatio-temporelles des émissions des principales espèces du jet sont présentées sur la Figure 3-34 à trois instants de la propagation. Les résultats obtenus sans filtre ont été ajoutés à titre comparatif.

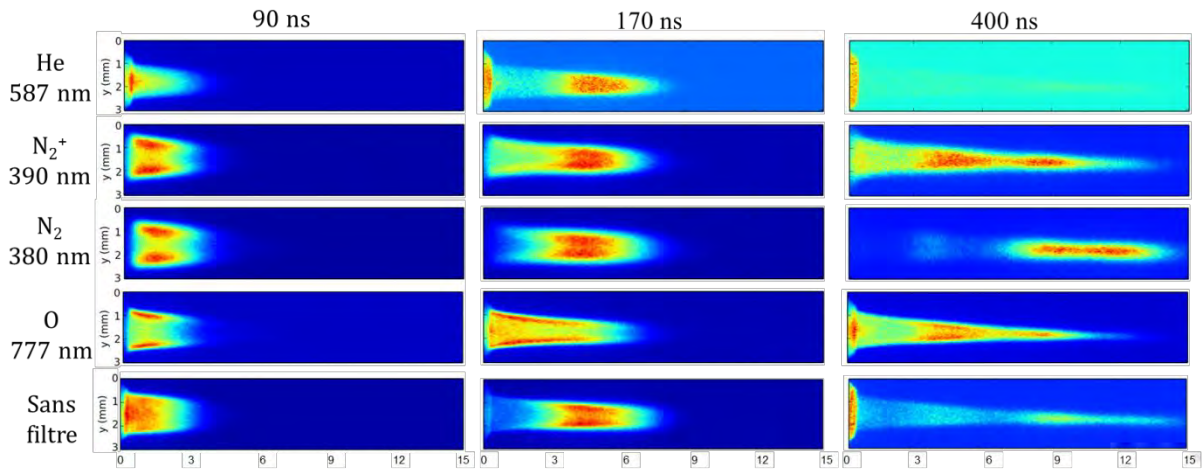


Figure 3-34 : images des émissions de He, O, N₂ et N₂⁺ lors la propagation du streamer négatif, à 140 ns, 190 ns et 240 ns. L'intensité est normalisée pour chaque image, temps d'exposition : 10 ns. La tension appliquée est de 2400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

A 90 ns, les émissions de l'azote moléculaire, l'ion d'azote et l'oxygène présentent des maxima sur les bords du canal, au niveau de l'interface entre le jet et l'air ambiant. Ces observations correspondent à une répartition annulaire de l'émission de ces espèces. Les maxima se rapprochent lors de la propagation du jet, jusqu'à se rejoindre à environ 170 ns pour les espèces de l'azote et à environ 300 ns pour l'oxygène.

L'émission de la molécule d'azote présente une évolution différente de celles observées pour les autres espèces. A partir de 170 ns, elle adopte la forme d'un front. Le canal qui suit ce front est peu intense, comme pour les résultats obtenus au cours de l'alternance positive. Cependant ce front présente une forme très allongée différente de la forme ovale de l'azote lors de la propagation du streamer positif.

Notons qu'à 400 ns, l'émission de l'hélium n'est pratiquement plus visible. Cette observation est en accord avec sa décroissance très rapide, observée sur les profils d'intensité.

II-3-2-3 La décharge négative vue de face

Nous avons observé le streamer négatif vu de face en fonction des longueurs d'onde de l'hélium et de l'ion d'azote. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer et sont présentées sur la Figure 3-35 avec les images obtenues sans filtre.

Pour l'hélium, nous n'observons à aucun moment l'apparition de la forme annulaire lors de la propagation du canal. Cependant, la forme annulaire, observée sans filtre, est adoptée par l'émission de N₂⁺ dès le début de sa propagation. Le diamètre de l'anneau décroît au cours de la propagation et à 320 ns l'anneau n'est plus visible, l'émission est alors diffuse. A partir de 500 ns les émissions obtenues avec et sans filtre présentent toutes des maxima sur les bords du diélectrique (visibles sur les images à 850 ns).

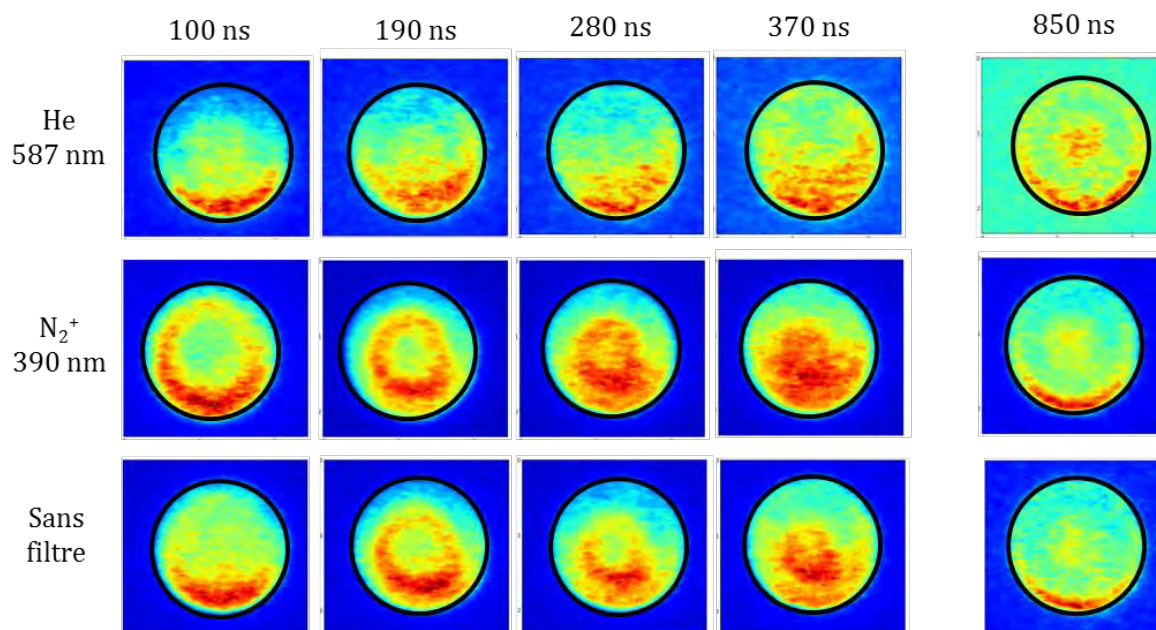


Figure 3-35 : images de la décharge négative vue de face pour l'émission de He et N_2^+ ainsi que les images sans filtre correspondantes. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer négatif, pour une tension de 2400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. Temps d'exposition : 10 ns.

II-4 PREMIERS SPECTRES DE MASSE OBTENUS DANS L'AIR

La plume crée un environnement chimique riche, dans lequel différentes espèces peuvent être produites. Afin d'étudier les ions créés par le plasma dans l'air nous avons placé le spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) face à la source, comme décrit dans le chapitre 2. Bien que son utilisation normale soit dédiée à l'analyse, il a dans un premier temps été employé comme outil de diagnostic.

Il existe deux modes d'utilisation pour le spectromètre de masse : le mode positif permet de détecter les ions positifs et le mode négatif les ions négatifs. La Figure 3-36 présente les spectres de masse obtenus pour les deux modes.

Pour chaque mode, différents ions provenant des espèces de l'air sont détectés. Le spectre positif (Figure 3-36 (a)) est dominé par les pics de l'ion moléculaire d'oxygène ($m/z = 32$), les clusters d'eau H_3O^+ et $(H_2O)_2H^+$ (respectivement $m/z = 19$ et 37) et l'ion nitrosonium NO^+ ($m/z = 30$). Dans une moindre mesure nous observons des pics pour $m/z = 18$ et $m/z = 44$ correspondants respectivement aux ions H_2O^+ et CO_2^+ .

L'ion N_2^+ n'est pas détecté sur les spectres de masse bien que sa présence dans la plume ait été confirmée par les mesures optiques. Cette absence peut être due à la distance entre la source et le TOF-MS, elle est de plusieurs centimètres (jusqu'à 6 cm entre la sortie de la source et l'entrée du spectromètre).

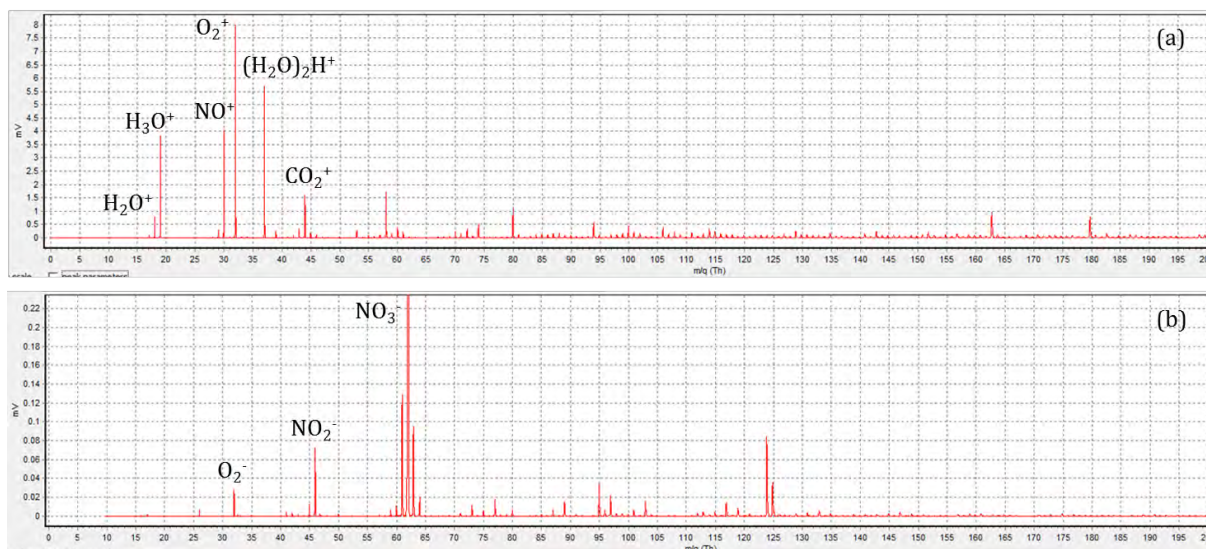


Figure 3-36 : spectres de masse du plasma dans l'air pour les modes positif (a) et négatif (b) ; la tension appliquée est de 2400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

Nous avons observé précédemment que l'ion moléculaire d'azote a pratiquement disparu trente millimètres après la sortie de la source à 2400 V et 2,3 L.min⁻¹ (partie II-2-1). De plus, il dispose d'une énergie suffisante pour ioniser différentes espèces de l'air par transfert de charge comme CO_2 ($E_i = 13,8$ eV), NO ($E_i = 9,3$ eV), O_2 ($E_i = 12,1$ eV), H_2O ($E_i = 12,6$ eV). A l'entrée du TOF-MS, tous les ions d'azote moléculaire ont été consommés.

La présence d'ions protonées est prometteuse pour l'ionisation de composés organiques. En effet, plusieurs auteurs évoquent le processus d'ionisation par transfert de proton à partir d'un cluster d'eau comme un des mécanismes majeurs d'ionisation des sources APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) [42]–[44].

Le spectre négatif est montré sur la Figure 3-36 (b). Il est très largement dominé par le pic de l'ion nitrate NO_3^- de rapport $m/z = 62$. Le spectre présenté est un agrandissement afin d'observer les pics d'intensité plus faible. D'autres pics peuvent ainsi être identifiés : l'ion superoxyde O_2^- ($m/z = 32$) et l'ion nitrite NO_2^- ($m/z = 46$).

III – CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la plume de plasma obtenue avec l'hélium comme gaz de décharge.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la plume intégrée temporellement. Grâce à un capteur CCD, nous avons étudié l'influence du débit de gaz et de la tension appliquée sur sa longueur. La plume de plasma est un phénomène conduit électriquement et sa

longueur augmente avec la tension. Cependant, elle se propage uniquement dans les conditions imposées par l'hydrodynamique de l'écoulement du mélange hélium-air. Si l'écoulement est laminaire la longueur augmente avec le débit, mais s'il devient trop élevé, l'écoulement devient turbulent et la plume raccourcit à cause des turbulences dans le jet.

Les mesures électriques ont révélé des séries de pics de courant à chaque changement d'alternance, donnant naissance à deux décharges par période. Chacune de ces décharges a été étudiée avec la caméra ICCD afin de suivre leurs propagations respectives. Il est apparu que la décharge positive se propage de façon similaire à un streamer positif et la décharge négative comme un streamer négatif. Pour l'alternance positive, nous avons étudié la vitesse du streamer et l'évolution de son intensité au cours de sa propagation en fonction de la tension appliquée et du débit de gaz. Pour l'alternance négative, l'étude a été effectuée pour un couple débit-tension unique. Ces résultats ont montré la répercussion des variations du signal de tension sur les profils d'intensité et de vitesse des deux streamers. Afin de compléter l'étude de la plume sur une période entière, nous avons enregistré des images entre les deux décharges. Elles ont révélé la présence d'un canal ionisé qui ne disparaît pas entre les deux alternances. Ce résultat suggère qu'une fois la première décharge amorcée dans l'air, les suivantes se propagent dans un milieu pré-ionisé. Enfin, la caméra placée face au jet a permis d'observer la forme annulaire pour les deux décharges.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux espèces présentes dans la plume. Elles ont d'abord été identifiées avec un spectromètre optique. Puis leurs distributions spatiales (1D) le long du jet ont été étudiées pour différents débits de gaz et différentes tensions appliquées. L'augmentation de la tension permet principalement d'augmenter les intensités lumineuses des espèces, bien qu'elle permette également d'élargir la zone de présence de la molécule d'azote. L'augmentation du débit, tant que la plume reste dans un régime laminaire, favorise l'élargissement des zones de présences des différentes espèces.

Afin de mieux comprendre les évolutions des différentes espèces, nous avons utilisé la caméra ICCD couplée à des filtres. Les images enregistrées nous ont permis de suivre temporellement et spatialement l'évolution des émissions lumineuses de l'hélium, l'oxygène, la molécule d'azote et l'ion d'azote pour les décharges positive et négative. Ces mesures ont permis d'identifier, pour chaque alternance, certains des processus responsables de la production de ces espèces.

Enfin, nous avons utilisé le spectromètre de masse afin d'obtenir des informations complémentaires sur les ions créés par le plasma.

RÉFÉRENCES :

- [1] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann, “High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet,” *Plasma Sci. IEEE Trans. On*, vol. 33, no. 2, pp. 310–311, 2005.
- [2] N. Mericam-Bourdet, M. Laroussi, A. Begum, and E. Karakas, “Experimental investigations of plasma bullets,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 5, p. 055207, 2009.
- [3] R. J. Leiweke, B. L. Sands, and B. N. Ganguly, “Effect of Gas Mixture on Plasma Jet Discharge Morphology,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 2304–2305, Nov. 2011.
- [4] Z. Chang, N. Jiang, G. Zhang, and Z. Cao, “Influence of Penning effect on the plasma features in a non-equilibrium atmospheric pressure plasma jet,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 10, p. 103301, Mar. 2014.
- [5] E. Karakas, M. Koklu, and M. Laroussi, “Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 15, p. 155202, Apr. 2010.
- [6] Q. Li, J.-T. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, “Effects of gas flow rate on the length of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 141502, 2009.
- [7] R. Xiong, Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, P. Vanraes, and C. Leys, “Influence of helium mole fraction distribution on the properties of cold atmospheric pressure helium plasma jets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 3, p. 033305, 2012.
- [8] W.-C. Zhu, Q. Li, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, “Characteristics of atmospheric pressure plasma jets emerging into ambient air and helium,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 20, p. 202002, Oct. 2009.
- [9] M. Foletto, V. Puech, J. Fontane, L. Joly, and L. C. Pitchford, “Evidence of the Influence of Plasma Jets on a Helium Flow into Open Air,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 2436–2437, Oct. 2014.
- [10] N. Jomaa, “Modélisations multi-physiques avec validations expérimentales des jets de plasmas froids d’hélium à la pression atmosphérique,” Thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.
- [11] P. K. Papadopoulos, P. Vafeas, P. Svarnas, K. Gazeli, P. M. Hatzikostantinou, A. Gkelios, and F. Clément, “Interpretation of the gas flow field modification induced by guided streamer (,plasma bullet”) propagation,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 42, p. 425203, Oct. 2014.
- [12] D. Breden, K. Miki, and L. L. Raja, “Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034011, Jun. 2012.
- [13] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, and L. C. Pitchford, “Dynamics of a guided streamer (,plasma bullet”) in a helium jet in air at atmospheric pressure,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 015201, Jan. 2013.
- [14] J. Jarrige, M. Laroussi, and E. Karakas, “Formation and dynamics of plasma bullets in a non-thermal plasma jet: influence of the high-voltage parameters on the plume characteristics,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 6, p. 065005, Dec. 2010.
- [15] C. Douat, “Etude d’un micro-jet de plasma à pression atmosphérique,” Thèse, Université Paris Sud-Paris XI, 2014.
- [16] Z. Xiong, X. Lu, Y. Xian, Z. Jiang, and Y. Pan, “On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 10, p. 103303, 2010.

- [17] C. Jiang, M. T. Chen, and M. A. Gundersen, "Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 23, p. 232002, Dec. 2009.
- [18] G. V. Naidis, "Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 141501, 2011.
- [19] A. Luque, V. Ratushnaya, and U. Ebert, "Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 23, p. 234005, Dec. 2008.
- [20] X. Lu and M. Laroussi, "Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, p. 063302, 2006.
- [21] G. V. Naidis, "Modeling of helium plasma jets emerged into ambient air: Influence of applied voltage, jet radius, and helium flow velocity on plasma jet characteristics," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 103304, 2012.
- [22] E. Karakas and M. Laroussi, "Experimental studies on the plasma bullet propagation and its inhibition," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 063305, 2010.
- [23] J.-S. Oh, J. L. Walsh, and J. W. Bradley, "Plasma bullet current measurements in a free-stream helium capillary jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034020, Jun. 2012.
- [24] E. Karakas, M. A. Akman, and M. Laroussi, "The evolution of atmospheric-pressure low-temperature plasma jets: jet current measurements," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034016, Jun. 2012.
- [25] S. B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, and J. Franzke, "Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1253–1258, Nov. 2009.
- [26] A. Schmidt-Bleker, S. A. Norberg, J. Winter, E. Johnsen, S. Reuter, K. D. Weltmann, and M. J. Kushner, "Propagation mechanisms of guided streamers in plasma jets: the influence of electronegativity of the surrounding gas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 3, p. 035022, Jun. 2015.
- [27] NIST, "Atomic Spectra Database Lines Data," <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>.
- [28] D. Riès, "Etude d'une décharge hors équilibre à pression atmosphérique pour des applications biomédicales," Thèse, Université d'Orléans, 2014.
- [29] X. Yuan and L. L. Raja, "Role of trace impurities in large-volume noble gas atmospheric-pressure glow discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 5, p. 814, 2002.
- [30] R. A. Gerber, G. F. Sauter, and H. J. Oskam, "Studies of decaying helium plasmas," *Physica*, pp. 2173–2191, 1966.
- [31] R. Deloche, P. Monchicourt, M. Cheret, and F. Lambert, "High-pressure helium afterglow at room temperature," *Phys. Rev. A*, vol. 13, no. 3, p. 1140, 1976.
- [32] T. Martens, A. Bogaerts, W. J. M. Brok, and J. J. A. M. van der Mullen, "Modeling study on the influence of the pressure on a dielectric barrier discharge microplasma," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, no. 9, p. 1033, 2007.
- [33] S. B. Olenici-Craciunescu, S. Müller, A. Michels, V. Horvatic, C. Vadla, and J. Franzke, "Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 3, pp. 268–273, 2011.
- [34] Q. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "Effects of Penning ionization on the discharge patterns of atmospheric pressure plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 38, p. 382001, Sep. 2010.

- [35] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, and G. M. Hieftje, "Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 3675–3686, May 2011.
- [36] Q. Xiong, X. Lu, J. Liu, Y. Xian, Z. Xiong, F. Zou, C. Zou, W. Gong, J. Hu, K. Chen, X. Pei, Z. Jiang, and Y. Pan, "Temporal and spatial resolved optical emission behaviors of a cold atmospheric pressure plasma jet," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 8, p. 083302, 2009.
- [37] Y. Liu, Y. Hao, and B. Zheng, "Temporally-Resolved Emission Spectroscopic Diagnostics of the Atmospheric Pressure Glow Discharge in Helium," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 15, no. 9, pp. 896–899, Sep. 2013.
- [38] J.-W. Ahn, D. Craig, G. Fiksel, D. J. Den Hartog, J. K. Anderson, and M. G. O'Mullane, "Emission intensities and line ratios from a fast neutral helium beam," *Phys. Plasmas*, vol. 14, no. 8, p. 083301, 2007.
- [39] D. Trunec, R. Brandenburg, P. Michelb, D. Pasedagb, H. E. Wagnerb, and Z. Navratila, "Spatio-temporally resolved emission spectroscopy of the atmospheric pressure glow discharge in neon," in *HAKONE 8: International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry. Proceedings. Vol. 1 and 2*, 2002.
- [40] L. A. Collins, D. C. Cartwright, and W. R. Wadt, "Electronic transitions in N_2^+ ," *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 13, no. 20, p. L613, 1980.
- [41] G. V. Naidis, "Modelling of OH production in cold atmospheric-pressure He–H₂O plasma jets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, no. 3, p. 035015, Jun. 2013.
- [42] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 2646–2653, Apr. 2008.
- [43] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, and H. Nakai, "Reactions of protonated water clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 69–73, Aug. 2003.
- [44] J. Orejas, K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, J. Pisonero, A. Sanz-Medel, and G. M. Hieftje, "Effect of internal and external conditions on ionization processes in the FAPA ambient desorption/ionization source," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 29, pp. 7511–7521, Nov. 2014.

CHAPITRE 4 : RESULTATS - NEON

Les expériences menées avec l'hélium ont été répétées avec le néon afin d'obtenir une caractérisation semblable. Dans ce chapitre, les résultats correspondants sont présentés.

Dans la première partie, nous caractériserons la propagation du jet. Dans un premier temps, la longueur de la plume sera étudiée pour différentes conditions de débits de gaz et de tensions appliquées, à l'aide d'un appareil photo (capteur CCD). Puis, grâce aux mesures réalisées avec la caméra ICCD, nous pourrons observer l'évolution de la plume sur une période entière en considérant les phénomènes se produisant durant les deux alternances. L'analyse de la transition entre les périodes mettant en évidence la présence d'un canal qui perdure entre les décharges. Enfin, la caméra sera déplacée pour observer la propagation du jet vue de face.

La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à l'étude des espèces produites par la plume de plasma. Après avoir identifié les espèces radiatives présentes dans le jet, leurs distributions spatiales seront étudiées avec un spectromètre optique. Puis, les distributions spatio-temporelles des émissions des principales espèces seront observées avec la caméra ICCD munie de filtres. Les caractérisations sont faites indépendamment pour les deux alternances de la tension appliquée.

Enfin, le spectromètre de masse sera utilisé afin d'identifier les ions produits par le plasma dans l'air à pression atmosphérique.

I – CARACTERISTIQUES GENERALES DU JET

Cette partie présente l'étude de la propagation du jet. Nous présenterons, dans un premier temps, les résultats obtenus avec le capteur CCD (appareil photo) puis dans un second temps les mesures réalisées avec la caméra ICCD.

I-1 IMAGERIE CCD

I-1-1 Description générale de la plume de néon

Nous avons d'abord considéré la plume entière intégrée temporellement. Cette observation ne permet donc pas de visualiser les phénomènes de propagation des

streamers qui se produisent à des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde. L'appareil photo a été utilisé pour mener une première étude de la plume. Les images sont intégrées sur plusieurs périodes (10 minimum).

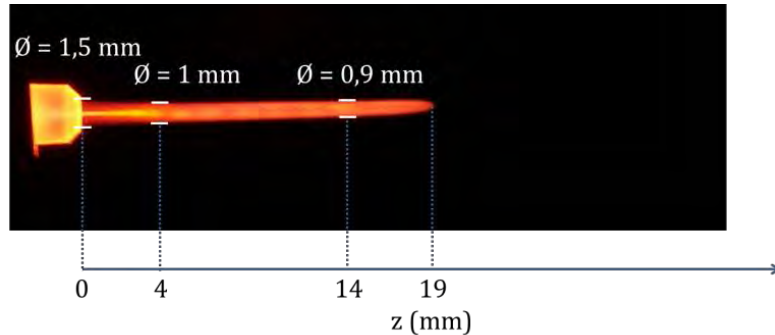


Figure 4-1 : photographie de la plume de néon, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹.

La Figure 4-1 présente la photo d'un exemple de plume initiée avec le néon comme gaz de décharge à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. A gauche de l'image, l'extrémité de la source est visible. Cette plume se propage à l'air libre.

Durant sa progression, la composition du gaz dans la plume se modifie devenant un mélange Ne-air. Notons que les tensions utilisées avec le néon pour initier et étudier le jet sont plus faibles que celles utilisées avec l'hélium, de 900 V à 1600 V contre 2000 V à 2700 V. Cela s'explique par la tension de claquage du néon plus faible que celle de l'hélium, respectivement 900 V et 2000 V dans notre cas.

Dans le cas présenté, la plume mesure 19 mm et son diamètre reste constant sur pratiquement toute sa longueur. Cette plume diffère de celle observée avec l'hélium qui voit son diamètre diminuer rapidement le long de l'axe de propagation et pour laquelle l'extrémité est plus effilée.

En outre, la plume de néon paraît uniformément orange sur toute sa longueur avec une partie plus intense au centre du jet et à proximité de la sortie de la source (entre $z = 0$ et $z = 4$ mm). Cette plume orange a également été observée par Robert et al. [1] et Lei et al. [2]. L'étude des espèces de la plume sera effectuée dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous verrons que cette couleur vient de la désexcitation des espèces du néon qui émettent dans cette gamme de longueur d'onde.

I-1-2 Influence du débit sur la longueur de la plume

Le débit de gaz joue un rôle important lors de la propagation du jet dans l'air. Les longueurs de plume, mesurées sur les photos à différents débits et pour une tension appliquée de 1400 V, ont été reportées sur la courbe à gauche de la Figure 4-2. À droite de la courbe apparaissent des photos obtenues pour différents débits.

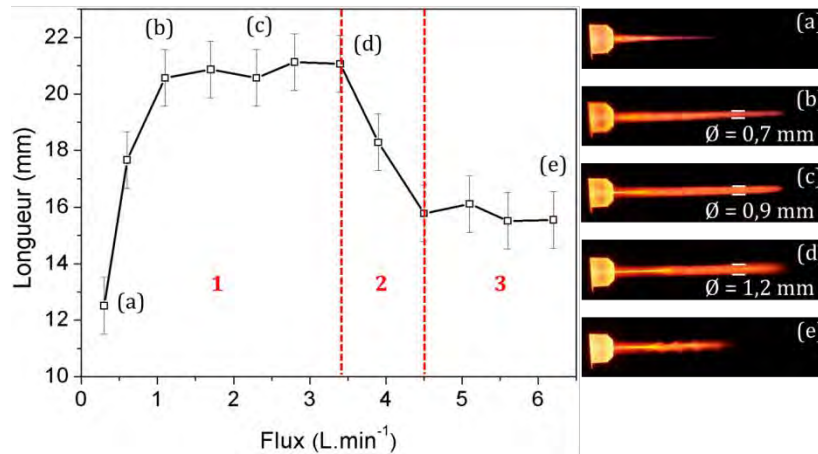


Figure 4-2 : à gauche, longueur de la plume de plasma en fonction du débit pour une tension fixe de 1400 V. A droite, photos de la plume pour différents débit de gaz (0,3 ; 1,1 ; 2,3 ; 3,4 et 6,8 L.min⁻¹).

En dessous de 0,3 L.min⁻¹, la plume ne se propage pas dans l'air. Entre 0,3 L.min⁻¹ et 1,1 L.min⁻¹, sa longueur augmente et atteint une valeur de 21 mm. Cette longueur est ensuite conservée pour les débits compris entre 1,1 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹. Au-delà de ce débit la distance parcourue par le jet diminue brutalement. Pour des débits supérieurs à 4,5 L.min⁻¹, la plume se maintient à une longueur fixe de 16 mm. Ces résultats présentent la même tendance que ceux obtenus par Li et al. [3], en présence de néon et pour un dispositif comprenant une seule électrode.

La forme de la plume évolue avec l'augmentation du débit. De 0,3 L.min⁻¹ à 1,1 L.min⁻¹ (zone (a) à (b)), elle est de forme effilée et son diamètre diminue rapidement le long de l'axe z, elle ressemble alors à la plume d'hélium. Entre 1,1 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹, la plume s'élargit en même temps que son extrémité s'arrondit (images (b), (c) et (d)). A partir de 3,4 L.min⁻¹, des perturbations apparaissent à l'extrémité de la plume (aspect diffus sur l'image (d)) et elle se raccourcit (image (e)). Ces résultats sont différents de ceux obtenus avec l'hélium dont la longueur ne faisait qu'augmenter jusqu'à l'apparition de turbulences à l'extrémité du jet de plasma.

A partir des observations expérimentales, nous avons défini trois zones, correspondant aux différents régimes d'écoulement rencontrés lors de la propagation du jet, en fonction du débit de néon (zones 1, 2, 3 en rouge sur la Figure 4-2). Dans la région 1, de 0,3 L.min⁻¹ à 2,8 L.min⁻¹, les images suggèrent un écoulement laminaire puisqu'aucune perturbation n'est observée le long de la plume ou à son extrémité, cela est visible sur les images (a), (b) et (c) de la figure. A 3,4 L.min⁻¹, l'extrémité de la plume présente un aspect diffus (image (d)). Celui-ci s'explique par la présence de perturbations à la pointe du jet (l'image est intégrée sur plusieurs périodes) ; de plus, pour des valeurs supérieures à ce débit, la plume commence à se raccourcir et ce jusqu'à 4,5 L.min⁻¹. Cette région, notée 2, indique la zone dans laquelle se produit la transition du régime laminaire au régime turbulent. Au-delà de 4,5 L.min⁻¹, dans la région 3, le régime est totalement turbulent, la longueur de la plume reste constante quand le débit augmente.

Chapitre 4 : Résultats - Néon

Pour chaque débit utilisé, nous avons calculé le nombre de Reynolds en sortie de source, à partir de l'équation :

Equation 2 :

$$Re = \frac{v_{gaz} L}{\nu}$$

où v_{gaz} est la vitesse du gaz, L correspond à la dimension caractéristique du système, il s'agit dans ce cas du diamètre interne de la source à sa sortie, et ν à la viscosité cinématique du néon ($\nu = 3,3.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). En sortie de source, nous considérons qu'il s'agit de néon pur, le mélange avec l'air ne s'étant pas encore produit. Les nombres de Reynolds obtenus sont résumés dans le Tableau 4-1.

Débit	0,3	0,6	1,1	1,7	2,3	2,8	3,4	3,9	4,5	5,1	5,6	6,2
Re	109	218	393	611	829	1025	1244	1418	1636	1855	2029	2247

Tableau 4-1 : nombre de Reynolds pour différents débits de néon. Les débits sont donnés en L.min⁻¹.

En comparant les valeurs du nombre de Reynolds et la courbe de la Figure 4-2, il apparaît que le régime est laminaire pour des valeurs $Re < 1244$, transitoire pour $1244 < Re < 1636$ et turbulent pour $Re > 1636$. Les changements de régime se situent à des valeurs du nombre de Reynolds plus élevées que celles relevées pour l'hélium.

Il est probable que, comme pour l'hélium et pour un écoulement laminaire, la longueur de la plume soit liée à la fraction molaire du néon dans le jet. Elle diminue le long de l'axe z . A une position fixe, la fraction de néon augmente quand le débit augmente. Cependant, cela ne permet pas d'expliquer pourquoi la longueur de la plume reste quasi-constante entre 1,1 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹. De même, dans le cadre du régime turbulent, la distribution du jet est instable du fait de turbulences qui apparaissent lors du mélange du néon dans l'air et provoque l'instabilité de la distribution de néon. Le jet est instable ce qui conduit à son raccourcissement [4].

Les résultats obtenus pour le néon diffèrent de ceux observés avec l'hélium. Les valeurs associées aux trois types d'écoulement sont décalées vers des valeurs plus hautes du débit de gaz pour le néon par rapport à l'hélium. Les jets observés sont également plus courts. Cependant, la plume de néon n'ayant pas été observée pour les mêmes conditions de tension que l'hélium, il est possible que cette différence de taille soit liée aux valeurs des tensions utilisées. Il est également apparu, que dans le cas d'un écoulement laminaire, la plume de néon ne s'allonge plus au-dessus d'un certain débit. Ces résultats suggèrent que l'hydrodynamique du mélange gazeux joue un rôle majeur dans la propagation du jet car c'est le canal formé par le néon dans l'air qui va guider le jet de plasma.

I-1-3 Influence de la tension appliquée sur la longueur de la plume

La longueur de la plume a été étudiée en fonction de la tension appliquée. Cette évolution a été représentée pour trois débits : $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ qui correspond à un cas d'écoulement laminaire, $3,9 \text{ L.min}^{-1}$ à un cas du régime transitoire et enfin $5,6 \text{ L.min}^{-1}$ à un cas du régime turbulent. Les résultats obtenus apparaissent sur la Figure 4-3.

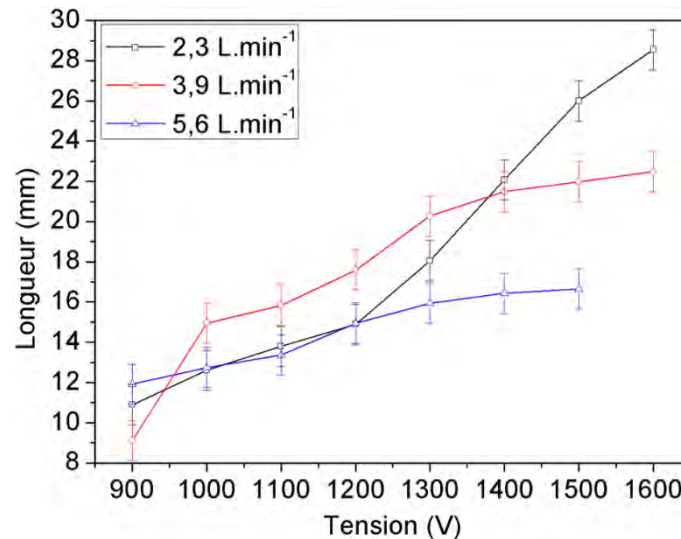


Figure 4-3 : longueur de la plume en fonction de la tension appliquée pour des débits de 2,3 à $5,6 \text{ L.min}^{-1}$.

Pour les différents débits observés, la longueur du jet augmente avec la tension appliquée indépendamment du régime dans lequel l'écoulement se trouve. Cependant, cette augmentation varie suivant le régime. Elle est de 18 mm entre 900 V et 1600 V pour le cas à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ et varie linéairement suivant deux pentes. Entre 900 V et 1200 V, l'augmentation de la longueur est de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$ et entre 1200 et 1500 V, elle est de $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$. Pour le régime transitoire ($3,9 \text{ L.min}^{-1}$), son augmentation est moindre que celle observée dans le cas laminaire, 13 mm de 900 V à 1600 V. Dans le cas d'un régime totalement turbulent, la longueur du jet évolue peu, elle augmente de 5 mm entre 900 V et 1500 V. Pour chacun des régimes, la longueur du jet semble saturer pour les valeurs de tension les plus élevées. Il est à préciser que, lors des mesures de la longueur, un léger raccourcissement de la plume a parfois été observé pour les tensions les plus élevées.

Ces résultats suggèrent que la propagation du jet de néon est liée à des processus de nature électrique. Les résultats de l'influence du débit ont montré que l'hydrodynamique du jet influence également sa propagation. Nous supposons que, comme pour l'hélium, il s'agit d'un streamer guidé. D'autres résultats présentés dans la suite de ce chapitre viendront étayer cette hypothèse. Bœuf et al. [5] ont montré, grâce à un modèle numérique, que la chute de potentiel dans la tête d'un streamer se propageant dans un jet d'hélium entouré d'air est linéaire, pour un écoulement laminaire. Lorsque le

potentiel dans la tête du streamer atteint une valeur limite, la propagation cesse. L'extrémité de la plume marque la position à laquelle la valeur limite est atteinte. Le potentiel initial dépend de la tension appliquée. Lorsque la tension appliquée augmente, le potentiel de départ augmente également et comme la chute de potentiel dans la tête du streamer est linéaire, la distance parcourue par la plume augmente. Dans notre cas, pour un écoulement laminaire à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$, l'augmentation de la longueur suit une loi linéaire entre 900 V et 1200 V avec une pente de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$ ce qui correspond à une chute de potentiel de 770 V.cm^{-1} . Puis elle croît entre 1200 V et 1500 V avec une pente de $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mm.V}^{-1}$ soit une chute de potentiel de 270 V.cm^{-1} . Dans cette seconde gamme de tension, la chute de potentiel est plus faible que celle observée pour l'hélium (d'une valeur proche de 600 V.cm^{-1}).

D'autre part, sur les photos nous observons des changements de la forme de la plume avec l'augmentation de la tension. Ces changements s'opèrent à son extrémité. Les images obtenues en faisant varier la tension, pour les différents débits de gaz, sont présentées sur la Figure 4-4. A 900 V, la plume présente une pointe à son extrémité et ce pour les trois débits étudiés. Celle-ci disparaît à 1200 V pour le jet à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$ et à 1100 V pour les jets à $3,9 \text{ L.min}^{-1}$ et $5,6 \text{ L.min}^{-1}$. Dans le cas laminaire, à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$, le changement de pente de la longueur (observé sur la Figure 4-3 à 1200 V), coïncide avec la disparition de la pointe. Pour les tensions où la pointe est présente au bout du jet, la chute de potentiel est de 770 V.cm^{-1} .

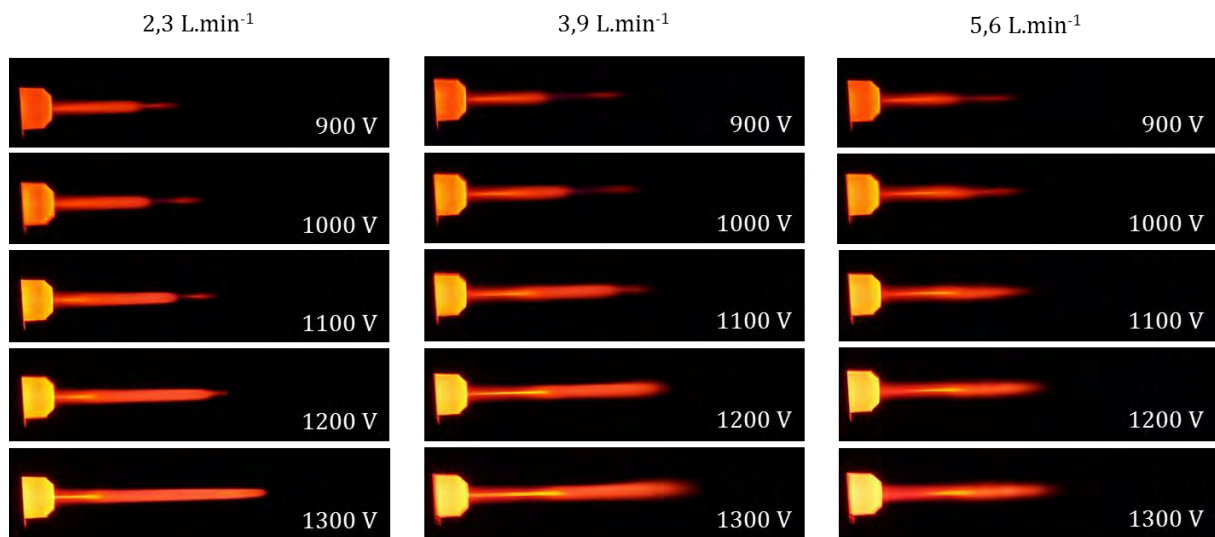


Figure 4-4 : images de la plume pour trois débits et cinq tensions.

Les expériences visant à étudier la longueur du jet de plasma ont permis de mettre en avant l'influence du débit de gaz et de la tension appliquée sur celle-ci. Pour obtenir un long jet à pression atmosphérique, il faut se trouver dans un régime laminaire et appliquer une tension élevée.

I-2 IMAGERIE ICCD

I-2-1 Introduction

Les photos présentées jusqu'à maintenant sont intégrées sur plusieurs périodes (10 en considérant le temps d'exposition minimum de l'appareil photo) et ne permettent donc pas de visualiser la propagation du plasma au cours du temps. Comme pour l'hélium, des mesures ont été réalisées à la caméra ICCD afin d'étudier la propagation de la plume sur une demi-période de façon intégrée puis au cours du temps.

Dans un premier temps, nous observons des images intégrées sur les demi-périodes entières, positive et négative. La Figure 4-5 présente des images des décharges se produisant durant l'alternance positive (a) et négative (b). Elles sont intégrées sur 25 μ s. La source est caractérisée dans son ensemble grâce à des électrodes transparentes qui permettent de visualiser le plasma à l'intérieur et à l'extérieur de la source. Ces images ont été obtenues avec la même accumulation. Les émissions sont normalisées par rapport à leur maximum respectif (I_{max}).

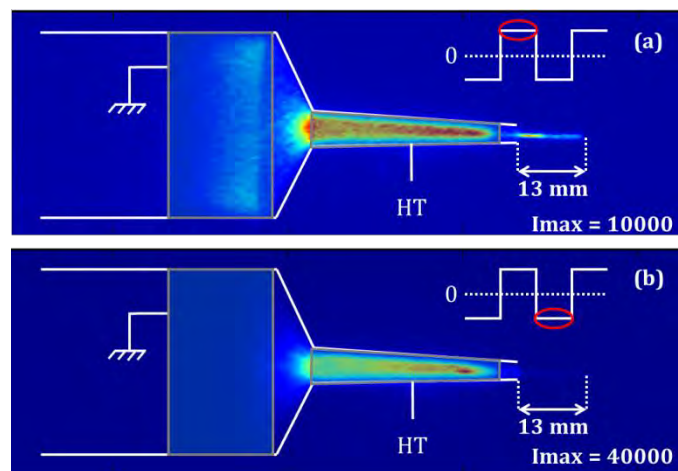


Figure 4-5 : images de la décharge pour les alternances positive (a) et négative (b) de la tension, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les images sont intégrées sur 25 μ s.

Pour les deux alternances, l'émission est plus intense à l'intérieur de la source qu'à l'extérieur. L'émission à l'intérieur est répartie sur pratiquement toute la longueur du cône de sortie, le long de l'électrode de tension. De plus, pendant les deux alternances, une plume est visible à l'extérieur dans l'air. Sur ces images (Figure 4-5), les deux jets apparaissent de taille équivalente (13 mm en sortie de source).

Des différences sont également observables entre les deux décharges. La plume obtenue en alternance positive apparaît plus intense que celle obtenue en alternance négative. En effet, à l'extérieur de la source, l'intensité lumineuse maximale dans le jet est 4 fois

supérieure dans le cas de l'alternance positive à celle enregistrée lors de l'alternance négative (respectivement 8000 et 2000). A l'inverse, à l'intérieur de la source, c'est durant la demi-période négative que l'émission maximale observée dans la source est la plus intense (40000 contre 10000 en alternance positive). Dans le cas de l'alternance positive, nous observons également des émissions lumineuses situées au niveau de l'électrode de masse.

Dans un second temps, nous avons enregistré la propagation du plasma (dans la source et dans l'air) sur une période entière avec des temps d'exposition successifs de 100 ns. Les images obtenues apparaissent Figure 4-6. La colonne de gauche correspond à l'alternance positive et celle de droite à l'alternance négative.

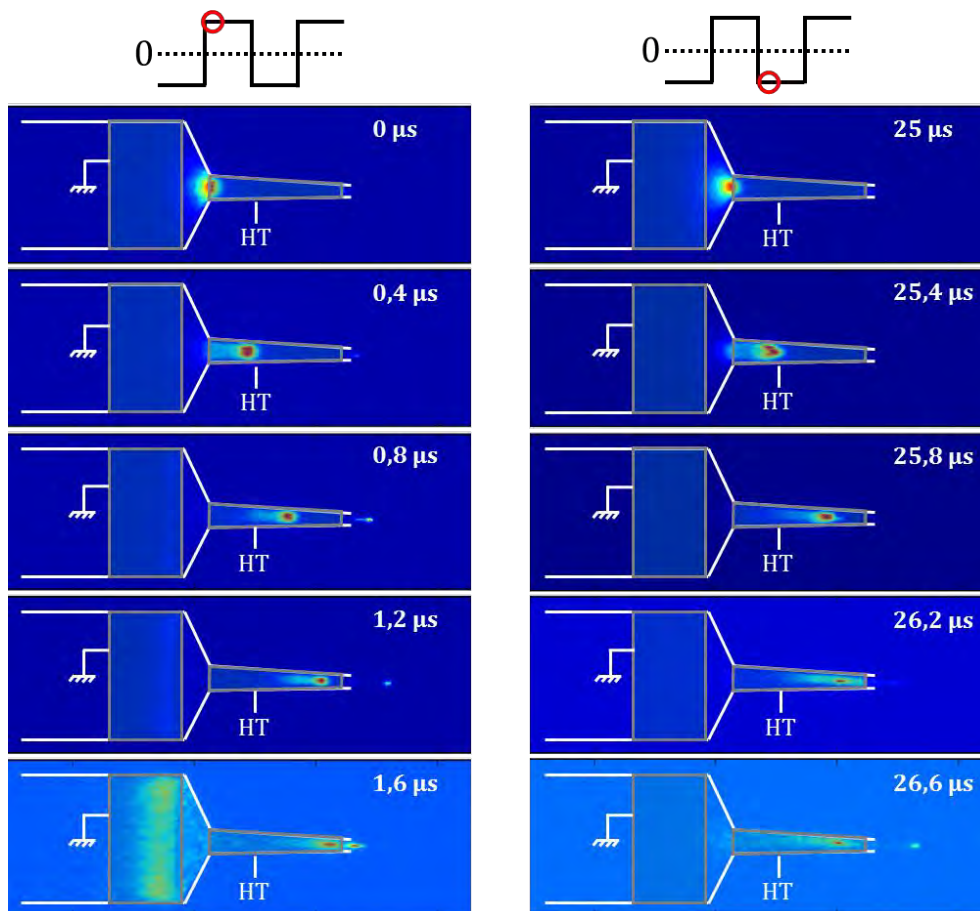


Figure 4-6 : images enregistrées sur une période entière, 0 μ s correspond au front de montée du signal de synchronisation. Les temps d'exposition sont de 100 ns par image. Les images de 0 à 1,6 μ s correspondent à la décharge positive et celles de 25 à 26,6 μ s à la décharge négative.

Pour chacune des alternances, deux phénomènes apparaissent : une première décharge s'amorce à l'intérieur de la source entre les électrodes. Un plasma se propage le long du cône de sortie, une deuxième décharge se produit à proximité de la sortie de la source et un plasma se propage dans l'air.

Lors de la demi-période positive (à gauche, Figure 4-6), le claquage à l'intérieur de la source se produit dans les cent premières nanosecondes (première image, 0 μ s). Celui-ci est suivi de la propagation du plasma le long de l'électrode de tension à une vitesse moyenne de $2,5 \cdot 10^4$ m.s⁻¹. Sa propagation est stoppée au niveau de l'extrémité aval de l'électrode de tension à 1,4 μ s. Il ne progresse plus sur l'image à 1,6 μ s et son émission lumineuse diminue. Le jet, initié par une seconde décharge à proximité de la sortie de la source, sort à l'air libre dans les 0,4 μ s qui succèdent le front de montée du signal de synchronisation. Il se propage sous la forme d'un front d'ionisation qui disparaît à environ 1,5 μ s. En effet, il n'est plus visible sur l'image à 1,6 μ s mais nous pouvons encore apercevoir des émissions se poursuivre à proximité de la sortie de la source (canal).

Sur ces images, l'émission lumineuse à l'extérieur de la source n'est jamais plus intense que celle à l'intérieur, contrairement à l'hélium. Sur l'image à 1,6 μ s, nous observons également des émissions localisées au niveau de l'électrode de masse placée sur la partie cylindrique de la source. Les émissions dans la source disparaissent progressivement jusqu'à l'alternance suivante.

Les images présentées colonne de droite (Figure 4-6) correspondent à l'alternance négative. Comme pour l'alternance positive, la décharge à l'intérieur de la source s'amorce au cours des cent premières nanosecondes de la demi-période (visible sur l'image à 25 μ s). Nous observons le plasma progresser le long du cône de sortie à une vitesse moyenne de $3,6 \cdot 10^4$ m.s⁻¹ et, comme lors de la demi-période positive, stopper sa propagation à proximité de l'extrémité aval de l'électrode de tension. Il atteint l'extrémité aval après 1 μ s. Sur l'image à 26,2 μ s le plasma n'avance plus et son intensité diminue.

La sortie du plasma dans l'air est très difficile à évaluer sur ces images du fait de son émission lumineuse très faible par rapport à celle à l'intérieur de la source. Cependant nous pouvons observer sa présence sur les images à 26,2 μ s et 26,6 μ s. Même si ce phénomène est difficilement visible sur ces images, le plasma en sortie de source se propage sous la forme d'un canal (images à 26,2 μ s et 26,6 μ s).

Pour l'alternance positive, nous avons effectué un zoom sur la région située à l'extrémité aval de l'électrode de tension afin d'observer les premiers instants de la décharge positive qui se propage ensuite dans l'air. Les images enregistrées sont présentées sur la Figure 4-7. Les temps d'exposition sont de 10 ns.

Nous pouvons voir une décharge s'initier à 50 ns dans le diélectrique à proximité de l'extrémité aval de l'électrode de tension (en bout du diélectrique). L'émission lumineuse se maintient pendant quelques 200 ns avant de commencer sa propagation dans le diélectrique (image à 250 ns) et de la poursuivre dans l'air.

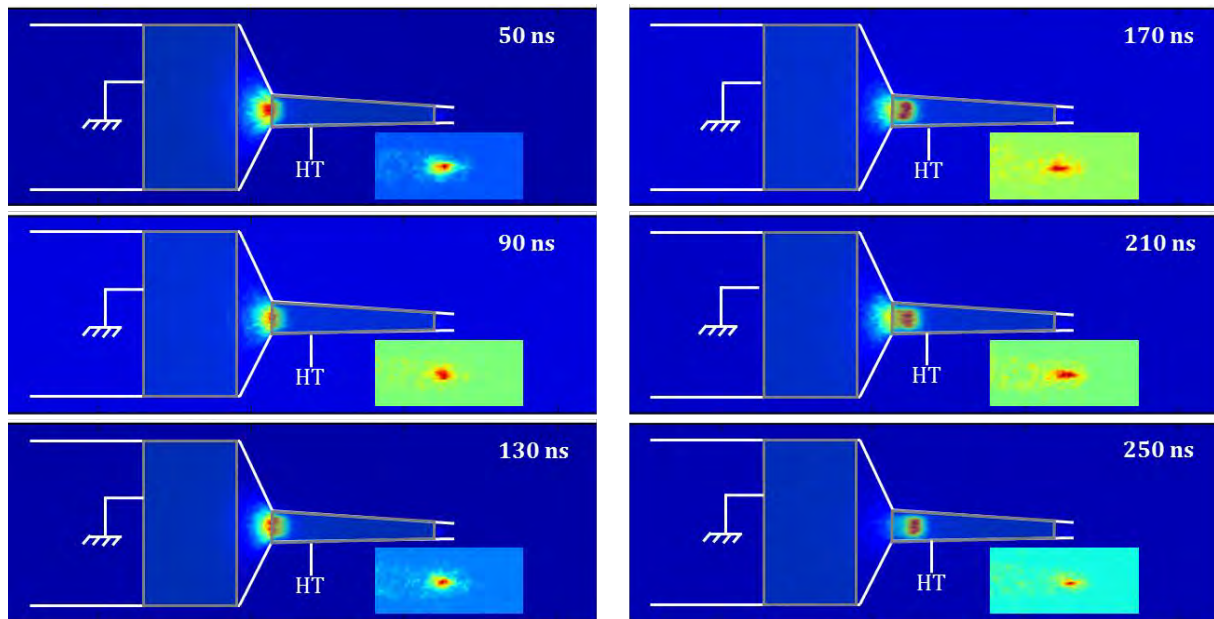


Figure 4-7 : images de l'alternance positive, l'origine des temps correspond au front de montée du signal de synchronisation. Les temps d'exposition sont de 10 ns. Pour chaque image un zoom de l'extrémité aval de l'électrode est montré.

L'amorce de cette décharge peut provenir du champ électrique géométrique au niveau de l'extrémité de l'électrode de tension. En effet, Jomaa a déterminé, par simulation, qu'un champ géométrique est créé à proximité de l'extrémité aval de l'électrode de tension. Il peut constituer le champ initial permettant d'amorcer un front d'ionisation (pour une alternance positive) [6].

Nous avons observé que l'émission se maintient à la même position pendant 200 ns avant de commencer à se propager. La présence de cette émission statique suggère qu'il s'agit d'une charge d'espace positive, les électrons ne pouvant pas se propager à une vitesse inférieure à la vitesse de dérive [7]. En accord avec le modèle proposé par Lu et Laroussi [8], une fois une densité de charge suffisante atteinte, un streamer positif commence à se propager. Les électrons situés en aval de la charge d'espace sont accélérés dans sa direction par le champ électrique. En se propageant, ils initient des avalanches secondaires donnant naissance à une nouvelle charge d'espace positive en avant de l'ancienne. Les électrons en arrivant au niveau de la charge d'espace initiale la neutralisent. La charge d'espace créée par les avalanches électroniques devient la nouvelle tête du streamer. La propagation continue ainsi de proche en proche.

Dans la suite de ce travail, nous nous concentrerons sur les décharges se produisant dans l'air. Les deux alternances seront étudiées indépendamment.

Nous observerons également le plasma durant l'entre-décharge. Enfin nous considérerons la plume de face en déplaçant la caméra en vis-à-vis de la source.

I-2-2 Alternance positive : propagation d'un streamer positif

I-2-2-1 Etude d'un cas à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹

Les images de la propagation de la décharge obtenue au cours de l'alternance positive, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹, sont présentées sur la Figure 4-8. Les temps d'exposition sont de 10 ns par image. Les positions du front pour les différentes images sont tracées suivant l'axe z sur le graphique à droite de la figure.

Comme pour l'hélium, nous observons la propagation d'un front d'ionisation. Il apparaît en sortie de source à 210 ns. Son émission s'intensifie jusqu'à 320 ns, moment à partir duquel le front commence à se propager dans l'air. Il est de petite taille avec une dimension radiale de 0,3 mm. Il commence à s'élargir à partir de 500 ns jusqu'à atteindre une dimension radiale de 0,9 mm à 840 ns. Cet élargissement s'accompagne d'une évolution de sa forme qui passe d'une forme ovale (images à 320 ns et 530 ns) à une forme de croissant (images à 740 ns et 950 ns). Sa propagation se prolonge alors sous cette forme, puis le diamètre du croissant diminue en même temps que la forme s'arrondit (image à 1160 ns). Le front disparaît aux alentours de 1500 ns. Un canal est visible à l'arrière du front sur les images de 530 à 950 ns. Il relie le front et la source. Dans le cas de l'hélium, nous avons observé un front ovale dont les dimensions diminuaient lors de sa propagation.

La propagation de ce front d'ionisation correspond aux observations publiées dans la littérature pour une décharge obtenue avec un signal de tension positif avec l'hélium comme gaz de décharge [5], [8]–[11]. Il est actuellement admis qu'il s'agit d'un streamer positif. Ceci est également en accord avec les observations de la partie précédente.

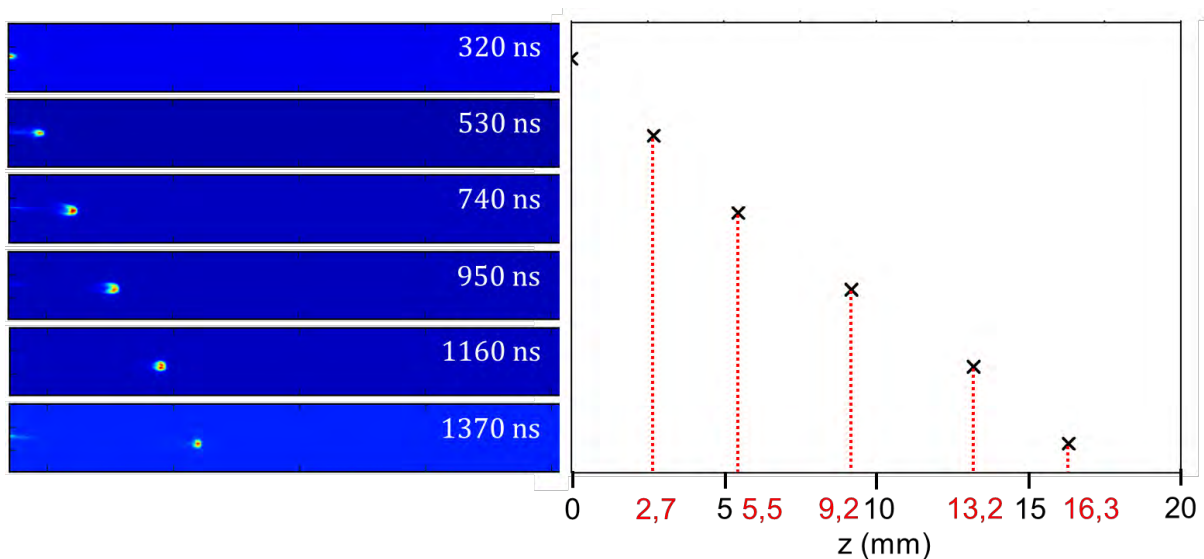


Figure 4-8 : images de la propagation de la décharge en alternance positive, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition pour chaque image est de 10 ns. L'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra (front de montée du signal de synchronisation).

A partir de ces images, la vitesse de déplacement de la tête du streamer a été mesurée. Les vitesses obtenues sont tracées selon l'axe z , sur la Figure 4-9. Dans le cas présenté, le jet se propage sur près de 17 mm. La vitesse mesurée varie de 6.10^3 m.s^{-1} à $2,4.10^4 \text{ m.s}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures d'un à deux ordres de grandeur par rapport à celles déterminées par Robert et al. avec leur dispositif plasma gun [1] ; cependant, dans leur cas les mesures ont été réalisées lors de la propagation de la décharge dans le diélectrique et pour des conditions expérimentales différentes. Ces valeurs sont également inférieures à celles observées pour l'hélium avec notre dispositif (2.10^4 à 1.10^5 m.s^{-1} à 2400 V). Ces vitesses restent cependant très supérieures à la vitesse du gaz (19 m.s^{-1} en sortie de source à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$).

D'autre part, l'évolution de la vitesse est également différente de celle observée avec l'hélium. La vitesse évolue en trois temps. De 320 à 510 ns, soit sur une distance comprise entre 0 et 2,6 mm, le front se propage à une vitesse moyenne de $1,3.10^4 \text{ m.s}^{-1}$. Il décélère ensuite à $z = 2,6 \text{ mm}$ et, entre 510 et 650 ns (de 2,6 mm à 3,9 mm), sa vitesse moyenne est de 1.10^4 m.s^{-1} . Puis, elle augmente pour atteindre $1,7.10^4 \text{ m.s}^{-1}$ de 650 ns à 1400 ns (entre 3,9 mm et 16,6 mm). Après 1400 ns, le front cesse de se propager bien qu'il reste encore visible durant une centaine de nanoseconde. En comparant ces résultats aux images du front, il semble que le changement de forme de la tête du streamer coïncide avec la seconde étape de la propagation durant laquelle la vitesse est la plus faible. Il est également à noter que nous n'observons pas de pics d'accélération périodiques comme pour l'hélium. Ces mesures sont répétables.

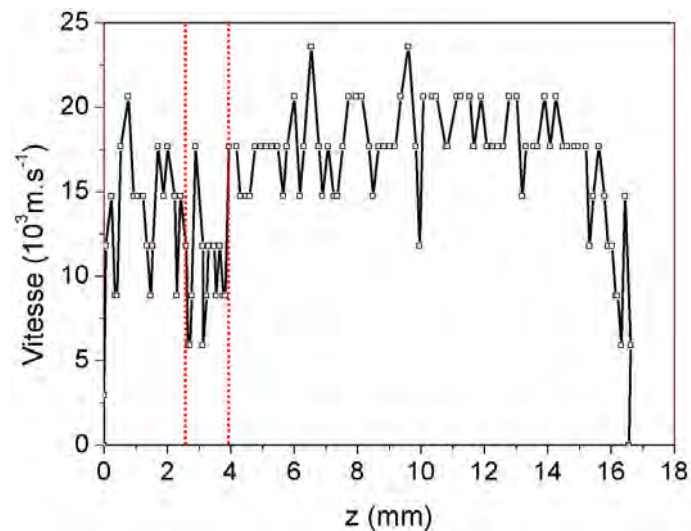


Figure 4-9 : vitesse du front d'ionisation en fonction de sa position le long de l'axe de propagation du jet, pour une tension appliquée de 1400 V et un débit de $2,3 \text{ L.min}^{-1}$. L'origine $z = 0$ correspond à la sortie de la source. Les traits rouges marquent les positions à $t = 510 \text{ ns}$ et $t = 650 \text{ ns}$.

Afin de mieux observer le changement de vitesse du front ainsi que l'évolution de sa forme, nous avons réalisé des images zoomées sur les 14 millimètres après la sortie de la

source. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-10, sur la gauche l'évolution de la vitesse et sur la droite les images du front obtenues à différentes positions le long de l'axe z.

La tendance observée sur la Figure 4-9 est confirmée. Sur ces images, le front décélère entre 2,7 mm et 5,0 mm. Sa vitesse est pratiquement divisée par deux. C'est aussi dans cette région que se produit le changement de forme, visible sur les photos (a) à (e). Le front passe d'une forme ovale à une forme de croissant qu'il conserve sur plusieurs millimètres, visible sur l'image (f). Ce changement de forme suggère qu'une modification se produit dans le jet. Il est probablement dû à l'évolution du mélange néon-air. Notons que sur ces images le canal à l'arrière de la tête du streamer est parfaitement visible.

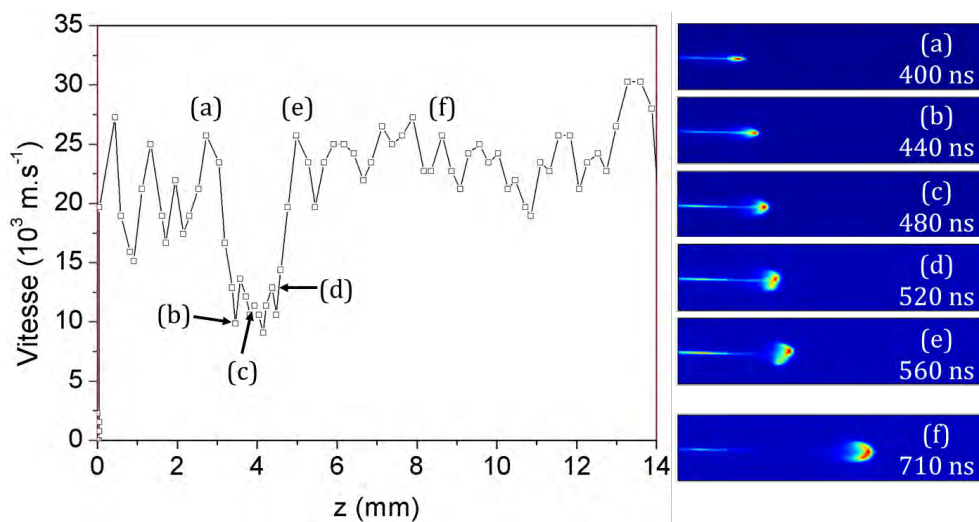


Figure 4-10 : à gauche, la vitesse du front d'ionisation suivant l'axe z ; pour une tension appliquée de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. L'origine z = 0 correspond à la sortie de la source. A droite, les images obtenues à différentes positions. Ces résultats ont été obtenus à partir des images zoomées de la plume sur les 14 mm après la sortie de la source. L'origine des temps correspond au front de montée de la synchronisation.

Dans un second temps, nous avons observé l'évolution de l'intensité totale de la décharge au cours du temps, Figure 4-11. L'intensité augmente rapidement dès l'apparition du front d'ionisation, de 210 ns à 480 ns (la propagation du streamer commence à 320 ns). Entre 480 ns et 1220 ns, l'intensité oscille entre 50 % et 100 % de sa valeur maximale. Au-delà elle décroît rapidement, jusqu'à la disparition du front d'ionisation à 1480 ns. Nous observons un canal lumineux qui persiste après la disparition du streamer entre 1480 ns et 1640 ns.

De 480 ns à 1220 ns, l'intensité présente des maxima locaux se produisant toutes les 80 à 90 ns (11 – 13 MHz). Le signal de tension présente, quant à lui, des oscillations à une fréquence de 15 MHz. Comme pour l'hélium, l'intensité apparaît modulée par le signal de tension. Cela confirme la présence du canal reliant la tête du streamer à la décharge dans

la source. La tête du streamer est reliée électriquement à la décharge par le canal qui lui transmet instantanément les variations du potentiel appliqué à l'électrode de tension.

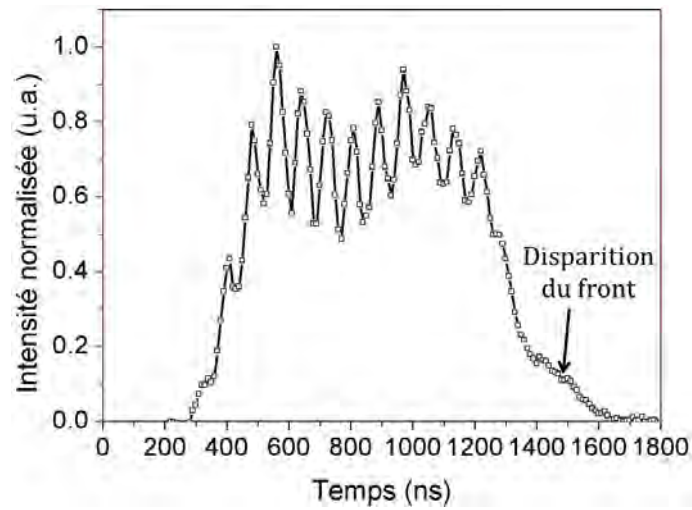


Figure 4-11 : évolution temporelle de l'intensité de la décharge en alternance positive, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au front de montée de la synchronisation.

1-2-2-2 Influence de la tension appliquée

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'influence de la tension sur les profils de vitesse et d'intensité. La Figure 4-12 présente les évolutions de la vitesse pour trois tensions en fonction du temps (a) et de la distance parcourue le long du jet (b).

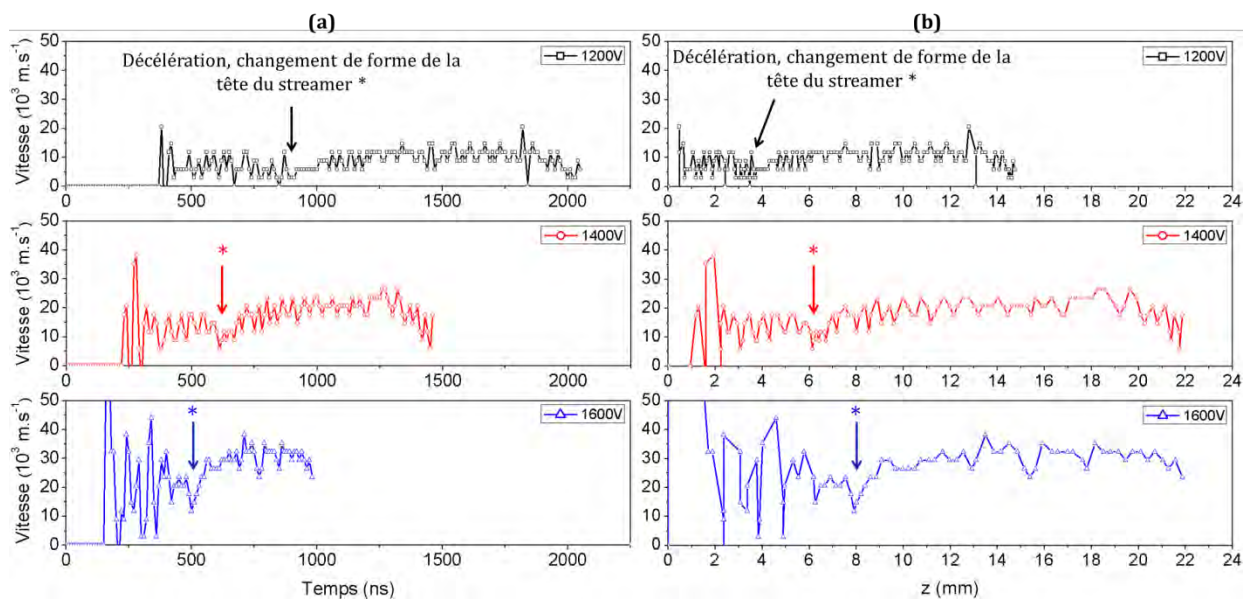


Figure 4-12 : vitesse de propagation du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différentes tensions à 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au front de montée de la synchronisation. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source. Les flèches indiquent la décélération du front et son changement de forme.

Quelle que soit la tension appliquée, les profils de vitesse présentent tous des évolutions similaires. Le front sort de la source à grande vitesse, puis il décélère, après quelques instants sa vitesse augmente à nouveau et se stabilise.

Globalement, la vitesse du front d'ionisation augmente avec la tension. La vitesse moyenne, après que le changement vers la forme croissant se soit produit, est de 1.10^4 m.s^{-1} à 1200 V, de 2.10^4 m.s^{-1} à 1400 V et de 3.10^4 m.s^{-1} à 1600 V. Cette augmentation de la vitesse est due à l'augmentation du champ électrique dans la tête du streamer. Comme décrit dans le chapitre 4 pour un jet d'hélium, Bœuf et al. ont démontré à l'aide de leur modèle numérique que l'augmentation de la tension entraîne une augmentation du champ électrique au niveau de la tête du streamer, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de propagation [5].

Par ailleurs, nous observons que les profils de vitesse présentent un décalage temporel. Lorsque la tension appliquée augmente le streamer commence à se propager plus tôt dans l'air, à 380 ns pour 1200 V contre 160 ns pour 1600 V. Cette observation avait également été faite pour l'hélium. La décélération et le début du changement vers la forme d'un croissant se produisent également de plus en plus tôt : 760 ns environ à 1200 V, 590 ns à 1400 V et 480 ns à 1600 V. Notons que ces temps correspondent à des positions de plus en plus éloignées de la sortie de la source : $z = 3 \text{ mm}$ à 1200 V, $z = 5,9 \text{ mm}$ à 1400 V et $z = 7,5 \text{ mm}$ à 1600 V.

Dans un second temps, nous avons tracé l'évolution de l'intensité totale de la décharge pour différentes tensions. Les résultats sont représentés sur la Figure 4-13, au cours du temps (a) et selon l'axe z pour la position du front (b). Les temps d'exposition sont de 10 ns. L'intensité est intégrée et normalisée par rapport au maximum.

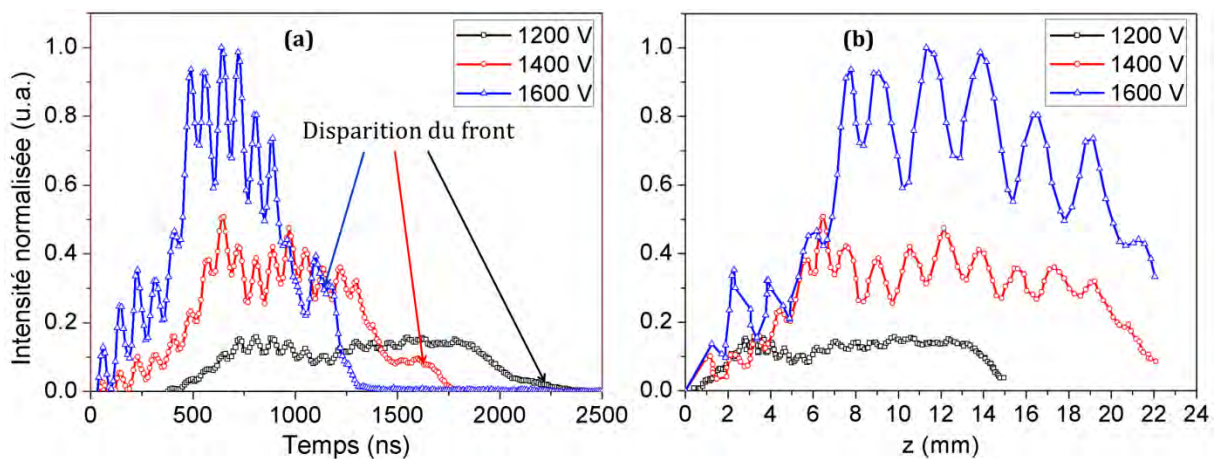


Figure 4-13 : intensité du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différentes tensions à $2,3 \text{ L.min}^{-1}$. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum obtenu à 1600 V. L'origine des temps correspond au front du signal de synchronisation. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

L'intensité lumineuse augmente avec la tension. A l'aide d'un modèle numérique, Jomaa a montré que, dans un jet d'hélium, le champ électrique dans la tête du streamer et l'énergie moyenne des électrons évoluent de façon similaire, puisque c'est le champ électrique qui apporte de l'énergie aux électrons [6]. L'augmentation de l'énergie électronique moyenne permet d'augmenter l'efficacité d'excitation et d'ionisation dans le front.

Comme pour la vitesse, l'intensité maximale est atteinte plus tôt avec la tension (730 ns à 1200 V, 650 ns à 1400 V, 490 ns à 1600 V), ce qui correspond cependant à une position du front plus éloignée de la source, le front se déplaçant plus vite. Le front d'ionisation disparaît de plus en plus tôt, à 2230 ns à 1200 V, 1620 ns à 1400 V et 1140 ns à 1600 V.

Les émissions observées au-delà proviennent du canal qui persiste après la disparition du front. Nous observons également que les différents profils présentent des maxima périodiques (11 – 13 MHz), il apparaît que, quelle que soit la tension appliquée, l'intensité est modulée par le signal de tension.

A 1400 V et 1600 V, nous remarquons des émissions lumineuses en sortie de source dès 30 ns alors que la propagation du streamer ne débute qu'à respectivement 220 ns et 160 ns. Ces émissions sont très diffuses et n'apparaissent pas sur toutes les vidéos, nous ignorons quelles en sont les origines.

I-2-2-3 Influence du débit de gaz

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence du débit de néon sur la vitesse de propagation du streamer et sur son intensité. Les mesures ont été réalisées pour trois débits correspondant tous à un écoulement dans un régime laminaire pour une tension fixe de 1400 V.

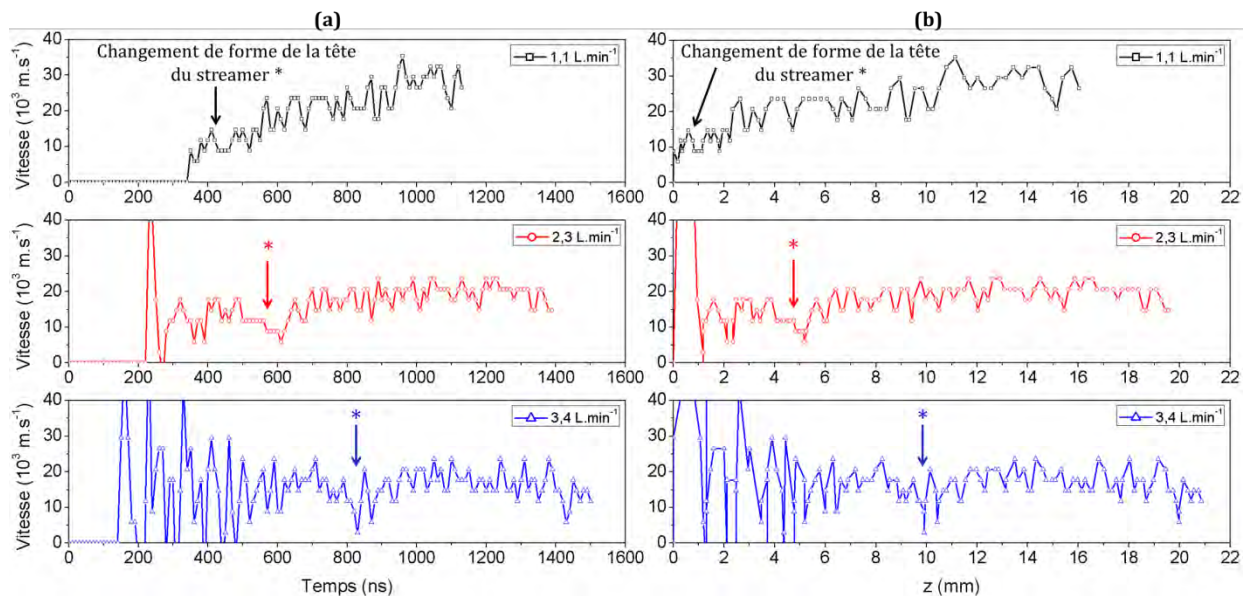


Figure 4-14 : vitesse de propagation du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différents débits à 1400 V. L'origine des temps correspond au front de montée du signal de synchronisation. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats de l'évolution de la vitesse. Ils apparaissent sur la Figure 4-14 en fonction du temps (a) et de la distance parcourue le long du jet (b).

Les profils à 2,3 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹ évoluent de façon similaire, le front sort de la source à grande vitesse, puis il décélère et change de forme et enfin, le front accélère à nouveau et sa vitesse se stabilise. Leurs vitesses sont équivalentes à partir de 900 ns. Le profil à 1,1 L.min⁻¹ présente une évolution différente. Le front accélère en continu de la sortie de la source jusqu'à 960 ns où sa vitesse se stabilise. La vitesse atteinte en fin de propagation est également plus élevée à 1,1 L.min⁻¹. Cette vitesse est de l'ordre de 3.10^4 m.s⁻¹ contre $1,8.10^4$ m.s⁻¹ à 2,3 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹.

De plus, à 1,1 L.min⁻¹, le changement de forme de la tête du streamer se produit immédiatement après la sortie de la source (entre $z = 0$ et $z = 2$ mm). Lorsque le débit de gaz augmente, ce changement s'amorce plus tard, à environ 510 ns à 2,3 L.min⁻¹ et 740 ns à 3,4 L.min⁻¹, et plus loin le long de l'axe z , à près de 4 mm pour 2,3 L.min⁻¹ et 10 mm pour 3,4 L.min⁻¹.

Nous pouvons également noter qu'avec l'augmentation du débit, le front commence à se propager plus tôt dans l'air : à 150 ns à 3,4 L.min⁻¹ contre 350 ns à 1,1 L.min⁻¹. Ce résultat est différent de celui obtenu avec l'hélium pour lequel il n'a pas été observé de décalage du début de la propagation en fonction du débit.

Dans un second temps, nous avons tracé l'évolution de l'intensité totale pour les différents débits étudiés. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-15 en fonction du temps (a) et de la position du front le long de l'axe z (b).

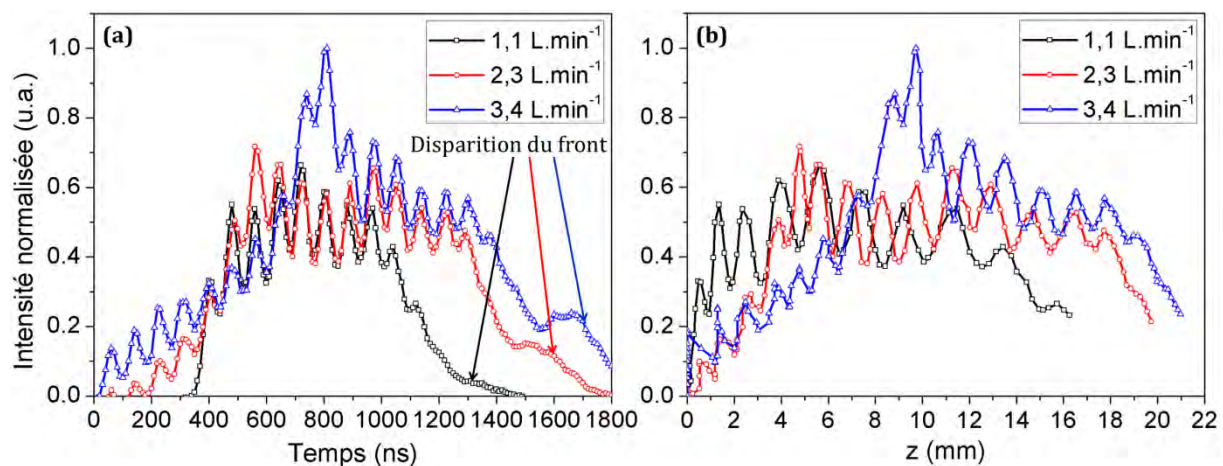


Figure 4-15 : intensité du front d'ionisation en fonction du temps (a) et de sa position suivant z (b), pour différents débits à 1400 V. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum obtenu à 3,4 L.min⁻¹. L'origine des temps correspond au front de montée de la tension. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

C'est au débit le plus important que l'intensité la plus élevée est atteinte. Pour tous les débits, nous observons des oscillations sur les profils d'intensité à une fréquence de 11 MHz à 14 MHz. Quel que soit le débit, l'intensité est modulée par le signal de tension. Ces résultats montrent que lorsque le débit augmente l'émission du front d'ionisation est observée plus tôt à la sortie de la source (350 ns à 1,1 L.min⁻¹, 60 ns à 2,3 L.min⁻¹, 30 ns à 3,4 L.min⁻¹). Notons qu'à 2,3 L.min⁻¹ et 3,4 L.min⁻¹ l'émission en sortie de source est observée bien avant le début de la propagation, respectivement à 230 ns et 150 ns. De plus, il apparaît que le front d'ionisation disparaît plus tard aux débits les plus élevés. Enfin, pour tous les débits, l'émission dans le canal persiste après la disparition du front.

Ces mesures ont permis d'identifier l'influence de la tension appliquée et du débit de gaz sur la vitesse du front d'ionisation ainsi que sur l'évolution de l'intensité totale de la décharge. Il est également apparu que ces paramètres jouent un rôle sur le changement de forme du front d'ionisation lors de sa propagation, le décalant plus loin le long de l'axe z, que ce soit lors de l'augmentation de la tension ou de celle du débit.

I-2-3 Alternance négative : propagation d'un streamer négatif

Dans cette partie, l'étude s'est portée sur la décharge générée durant la demi-période négative. Afin d'enregistrer des images de la décharge négative, le déclenchement de la caméra ICCD a été retardé de 25 μ s. La Figure 4-16 présente des images de la décharge négative générée avec une tension de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps est prise au déclenchement de la caméra.

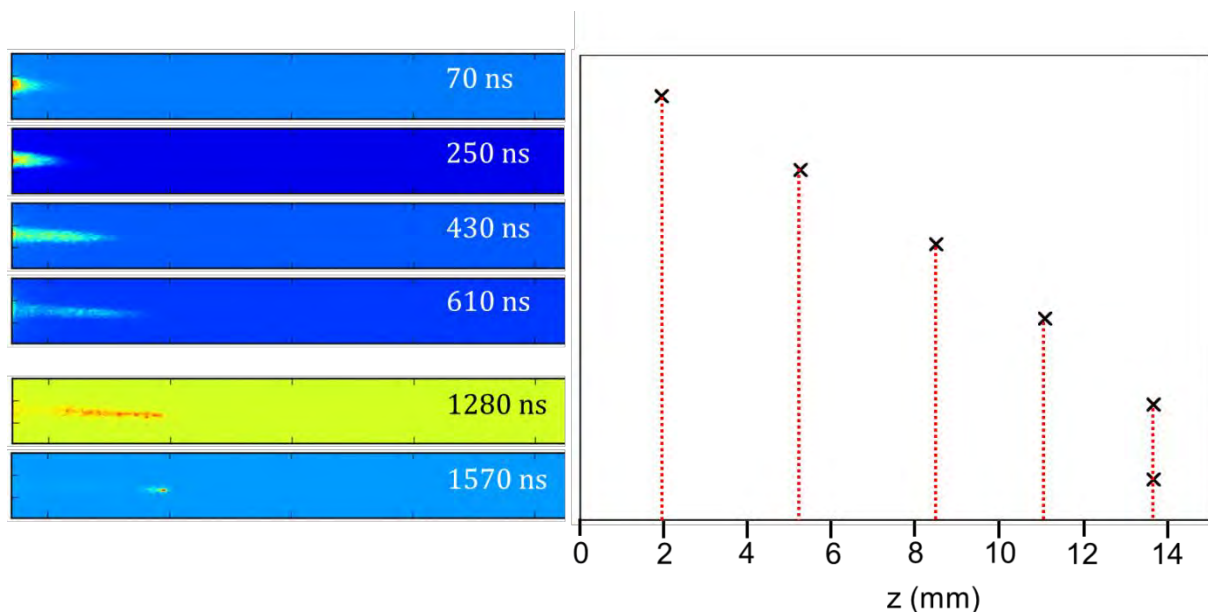


Figure 4-16 : images de la propagation de la décharge obtenue en alternance négative à différents temps, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition est de 10 ns. L'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra (décalé de 25 μ s par rapport au front de montée du signal de synchronisation).

Cette décharge apparaît sous la forme d'un canal lumineux de faible intensité se propageant dans l'air. L'accumulation choisie est 5 fois supérieure à celle utilisée pour enregistrer la propagation de la décharge lors de l'alternance positive. L'émission lumineuse est répartie sur toute sa longueur. Le canal s'étend sur 14 mm (sur cette figure) entre sa sortie de la source à 60 ns et la fin de sa propagation à 780 ns. Cette décharge ressemble à celle observée pour l'hélium lors de l'alternance négative.

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre sur l'hélium, ce type de propagation est assimilée dans la littérature à un streamer négatif [12], [13]. Après la fin de la propagation du streamer négatif, l'émission dans le canal augmente jusqu'à 850 ns puis diminue progressivement, le canal n'est pratiquement plus visible sur l'image à 1280 ns. A 1370 ns, une émission plus intense localisée au bout du canal apparaît, elle se maintient pendant quelques centaines de nanosecondes, visible sur l'image à 1570 ns, puis diminue progressivement. Nous ignorons à quoi est due cette émission tardive, elle n'a pas été observée avec l'hélium.

La décharge obtenue durant l'alternance négative s'amorce plus vite que la positive, elle apparaît en sortie de source à 60 ns contre environ 210 ns dans le cas positif. L'amorce plus rapide de la décharge négative peut être attribuée à la forme du signal de tension. Le dépassement après le changement de signe est plus important dans le cas de l'alternance négative, la tension de claquage est donc atteinte plus tôt. Une autre hypothèse concerne le temps pendant lequel la décharge positive reste statique à l'intérieur de la source avant de commencer à se propager. Des mesures complémentaires de l'amorce des deux décharges dans la source, à proximité de l'extrémité aval de l'électrode de tension, seraient nécessaires pour valider ou invalider cette hypothèse.

Nous avons également mesuré la vitesse de propagation du canal. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-17 en fonction de la position de l'extrémité du canal (a) et du temps (b). La première position à laquelle la vitesse est mesurable se trouve à 2 mm de la sortie de la source et est atteinte à $t = 70$ ns.

La vitesse est maximale en sortie de source, 2.10^5 m.s^{-1} à 70 ns. Son profil présente des maxima locaux de façon quasi-périodique toutes les 70 ns à 100 ns, soit à une fréquence de 10 MHz à 14 MHz. Il apparaît qu'entre deux pics de vitesse, cette dernière s'annule. Cela suggère la dépendance de la vitesse du streamer négatif vis-à-vis de la tension appliquée. D'autre part, sur la Figure 4-17 (a), il semble que le canal recule entre deux pics de vitesse, visible pour les accélérations successives notées 1, 2, 3, 4 en couleur. Entre deux pics, le canal semble s'estomper du fait des variations de l'intensité abordées dans la suite, c'est pourquoi il paraît reculer.

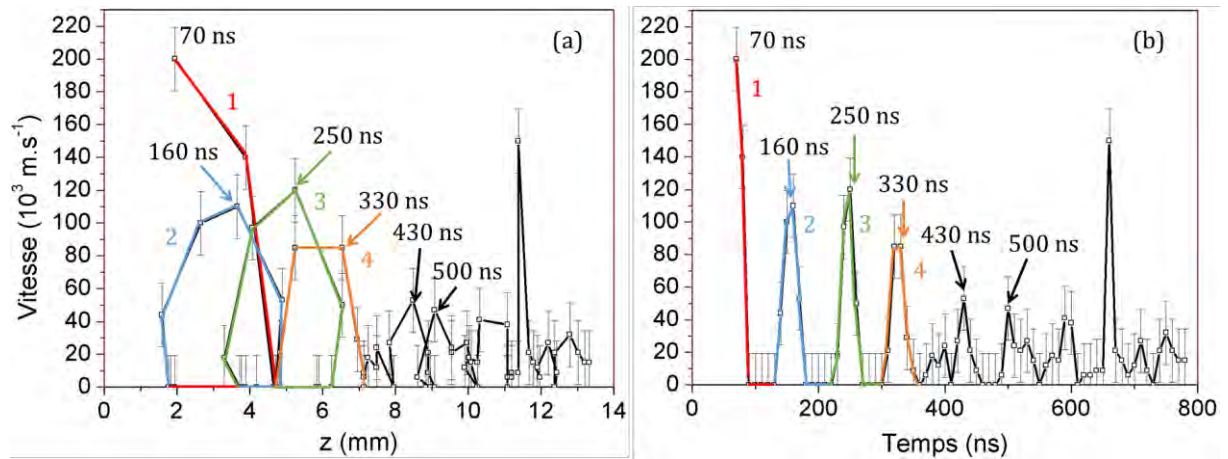


Figure 4-17 : vitesse de propagation du canal en fonction de la position de son extrémité le long de l'axe du jet (a) et du temps (b) ; pour une tension appliquée de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. L'origine $z = 0$ correspond à la sortie de la source. L'origine des temps correspond au déclenchement de la caméra (décalé de 25 μs par rapport au front de montée du signal de synchronisation).

La vitesse moyenne du canal est de $2,7 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ contre $1,5 \cdot 10^4 \text{ m.s}^{-1}$ pour le front d'ionisation du streamer positif. A l'inverse de la plume d'hélium, dans le néon, le streamer négatif se propage plus vite que le positif.

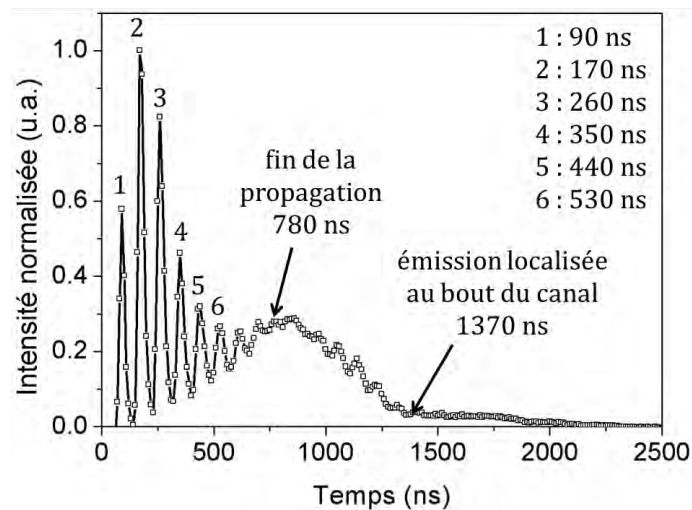


Figure 4-18 : évolution temporelle de l'intensité normalisée dans le canal en alternance négative, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. L'origine des temps est prise à partir de 25 μs après le front de montée du signal de synchronisation.

La Figure 4-18 présente l'évolution de l'émission lumineuse dans la décharge en fonction du temps. L'intensité lumineuse atteint des maxima locaux périodiquement (11 MHz à 13 MHz), ils sont dus aux variations du signal de tension. Globalement, l'intensité lumineuse augmente rapidement après la sortie du canal à l'air libre et atteint

sa valeur maximale à 170 ns. Au-delà, et sans tenir compte des oscillations, l'intensité décroît jusqu'à environ 650 ns. L'émission augmente ensuite jusqu'à 850 ns avant de décroître. A 850 ns, l'intensité lumineuse, observée sur la courbe, représente 30 % de la valeur maximale obtenue lors de la propagation du streamer négatif. Bien que l'émission dans le canal augmente effectivement, il s'agit là d'un artefact, sa valeur est trop élevée. Comme nous l'avons dit précédemment, l'émission se localise à l'extrémité du canal à partir de 1370 ns. Cette émission se maintient ensuite quelques centaines de nanosecondes puis son intensité diminue progressivement. Rappelons que le streamer négatif cesse de se propager à 780 ns, bien que l'émission, comme nous venons de le voir, persiste au-delà.

Dans la suite nous ne parlerons plus de l'émission localisée au bout de canal, après la propagation du streamer, et nous considérerons uniquement l'émission dans le canal de façon générale.

I-2-4 Entre les deux décharges : un canal post décharge

Comme pour l'hélium, nous avons enregistré des images entre les deux décharges afin de déterminer si le canal, observé pour chacune des alternances après la propagation des streamers respectivement positif et négatif, se maintient d'une décharge à l'autre. La Figure 4-19 présente des images enregistrées à différents instants entre les deux décharges. Il s'agit d'images zoomées sur les 14 millimètres après la sortie de la source. L'origine des temps est prise par rapport au front de montée du signal de synchronisation.

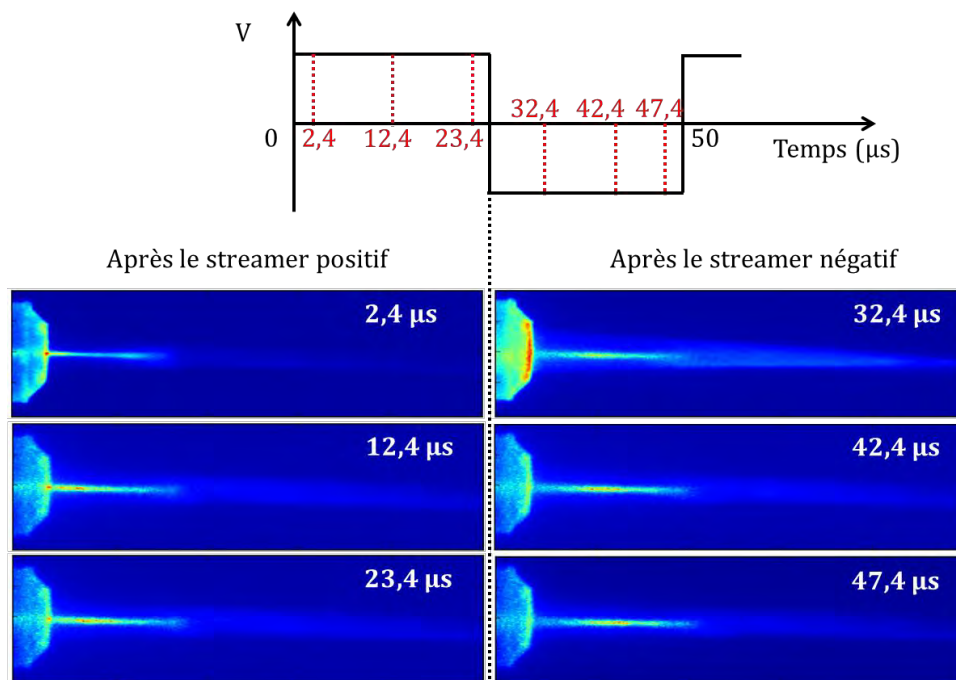


Figure 4-19 : images zoomées du canal après le passage des streamers à différents instants au cours de la période ; les images à gauche correspondent à l'alternance positive et celles à droite à l'alternance négative. Ces images ont été obtenues à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Le temps d'exposition est de 10 ns. Le temps est indiqué par rapport au front de montée du signal de synchronisation.

Pour l'alternance positive, le front d'ionisation disparaît à environ 1500 ns. Les images présentées à gauche de la figure démontrent la présence du canal d'ionisation à 2,4 μ s, 12,4 μ s et 23,4 μ s après le front de montée du signal de synchronisation. Pour l'alternance négative, le streamer négatif cesse de se propager à 780 ns (soit 25,780 μ s). Les images à droite de la figure montrent que le canal est toujours présent à 32,4 μ s, 42,4 μ s et 47,4 μ s après le front de montée du signal de synchronisation. Ces mesures confirment la présence d'un canal persistant d'une décharge à l'autre. Une fois le premier plasma amorcé dans l'air, les décharges suivantes se propagent dans un milieu pré-ionisé. Notons que le canal présente une intensité plus élevée autour de l'axe de propagation du jet sur les 3 à 4 mm après la sortie de la source.

I-2-5 La décharge vue de face

Afin d'observer l'évolution de la décharge de face, nous avons travaillé pour chacune des alternances à une tension appliquée de 1400 V et pour un débit de 2,3 L.min⁻¹.

I-2-5-1 La décharge positive

Les images présentées sur la Figure 4-20 montrent une vue de face de la propagation du front d'ionisation généré durant l'alternance positive.

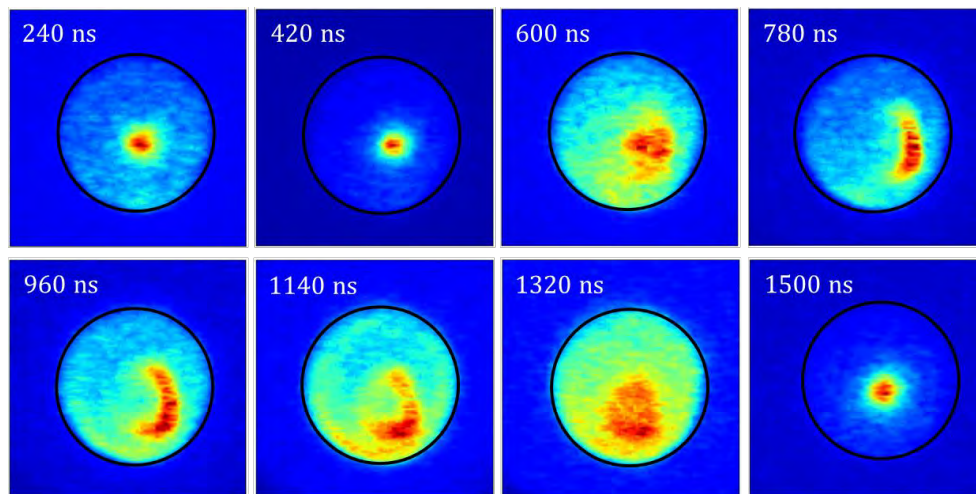


Figure 4-20 : images de la propagation du front d'ionisation (alternance positive) vue de face, pour une tension appliquée de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition est de 10 ns.

En accord avec les images observées précédemment (de profil), le front d'ionisation s'amorce dans l'air à environ 200 ns. A la sortie de la source, il se présente sous la forme d'un disque de faible diamètre (environ 0,5 mm sur l'image à 420 ns, Figure 4-20). Cette première phase de la décharge correspond au front ovale de petite dimension observé sur les images de profil (visible sur l'image (a) Figure 4-10). Entre 500 ns et 650 ns, la décharge change de forme et adopte la forme d'un arc, dont le rayon de courbure diminue au cours du temps (images à 780 ns, 960 ns et 1140 ns sur la Figure 4-20). Il est

probable que cette forme corresponde à la forme de croissant observée de profil (image (f) Figure 4-10). A 1320 ns, le croissant semble s'être fermé et son intensité a diminué. Sur l'image à 1500 ns, l'émission a de nouveau la forme d'un disque et sa position s'est recentrée autour de l'axe z, il est probable que sur cette image l'émission observée soit celle du canal présent en sortie de source. Sur ces résultats le front d'ionisation, obtenu avec le néon, ne semble jamais adopter la forme annulaire, contrairement à l'hélium.

I-2-5-2 La décharge négative

Les images de la propagation du streamer négatif observée de face sont présentées sur la Figure 4-21. Le streamer amorce sa propagation dans l'air à environ 60 ns, en accord avec les images observées de profil. A 100 ns l'émission est diffuse. Cette émission semble progressivement adopter une forme annulaire (visible sur les images à 460 ns et 640 ns). L'anneau se referme progressivement, à 820 ns l'émission présente la forme d'un disque. Son diamètre diminue rapidement pour atteindre 0,5 mm. Elle conserve cette forme quelques centaines de nanosecondes (image à 1000 ns, 1180 ns et 1360 ns). Son intensité diminue progressivement. Notons que la forme annulaire n'apparaît pas clairement sur toutes les images, l'intensité lumineuse en son centre étant élevée.

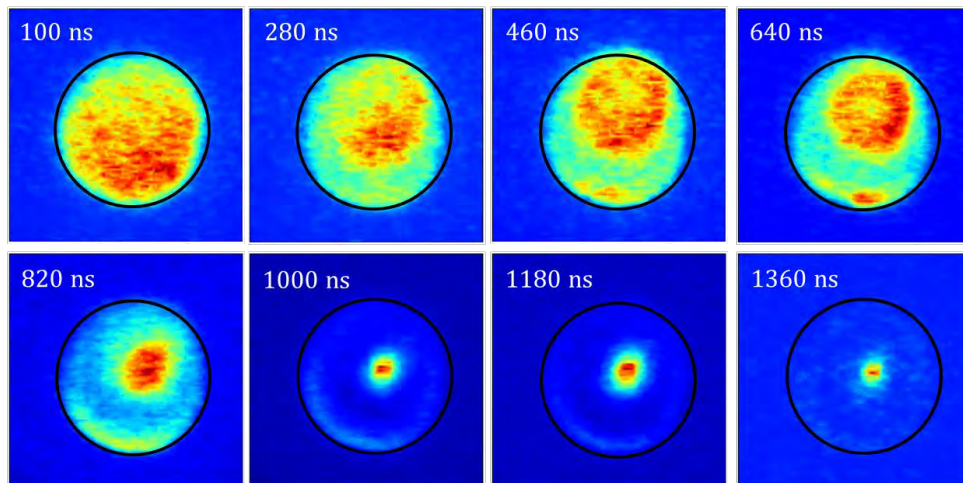


Figure 4-21 : images de la propagation du streamer négatif vue de face, pour une tension appliquée de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹ ; le temps d'exposition est de 10 ns.

I-2-6 Conclusion

A l'aide de mesures réalisées grâce à la caméra ICCD, nous avons suivi le déroulement de la décharge sur une période entière. En fonction de l'alternance, et en accord avec les résultats de la littérature, deux décharges distinctes ont été identifiées : un streamer positif lors de l'alternance positive et un streamer négatif lors de l'alternance négative.

Le streamer positif apparaît sous la forme d'un front d'ionisation se déplaçant à des vitesses de l'ordre de 10^4 m.s⁻¹ et sur une distance de près de 20 mm. Au cours de sa propagation la forme du front d'ionisation évolue passant d'un ovale de petite

dimension à une forme de croissant. Lors de ce changement de forme, la vitesse du front diminue. Une fois la forme croissant adoptée la vitesse augmente et se stabilise, le front conserve la forme de croissant sur plusieurs millimètre puis s'arrondit et reprend une forme ovale. Nous avons étudié l'influence de la tension appliquée et du débit de gaz sur la vitesse du front d'ionisation et l'intensité totale du streamer. Ces mesures ont montré que l'augmentation de la tension entraîne une augmentation de la vitesse et de l'intensité. L'augmentation du débit de gaz paraît moins influencer la vitesse de propagation que la tension, excepté au débit le plus faible pour lequel la vitesse la plus élevée est atteinte. De plus, au débit le plus élevé, nous observons l'intensité la plus élevée. Cependant, comme pour la vitesse, le débit paraît moins influencer l'intensité que la tension appliquée. Il est également apparu que l'augmentation de chacun de ces deux paramètres provoque un décalage du changement de forme du front plus loin le long de l'axe z. La propagation du streamer positif a été observée vue de face et contrairement à celle observée avec l'hélium, elle ne semble pas adopter une forme annulaire.

Lors de sa propagation, le streamer négatif ressemble à un canal de faible intensité qui se propage sur près de 15 mm (dans l'exemple présenté) à une vitesse de l'ordre de 10^4 m.s^{-1} . Les images de sa propagation vue de face semblent révéler qu'il adopte une forme annulaire.

Des images enregistrées entre les deux décharges ont révélé qu'un canal d'ionisation se maintient après le passage des streamers, et qu'il est présent tout le long de la période. Il apparaît qu'une fois une décharge amorcée dans l'air, les suivantes se propagent dans un milieu pré-ionisé.

II – LES ESPECES EXCITEES

Cette partie présente l'étude des espèces excitées ou ionisées présentes dans la plume. Les mesures ont été effectuées par le biais de différents outils de diagnostic comprenant la spectroscopie d'émission optique, l'imagerie filtrée en longueur d'onde et la spectrométrie de masse.

Les espèces radiatives seront, dans un premier temps, identifiées avec un spectromètre optique, puis nous étudierons leurs distributions spatiales (1D) le long de l'axe z pour différents débits et différentes tensions.

Dans un second temps, nous observerons l'évolution spatio-temporelle (2D) des principales espèces pour un couple débit-tension à l'aide d'une caméra ICCD munie de filtres (passe-bande).

Enfin, le spectromètre de masse sera utilisé pour identifier les ions que le jet de plasma produit dans l'air.

II-1 SPECTRE OPTIQUE : IDENTIFICATION DES ESPECES RADIATIVES DU JET

Une caractéristique du jet de plasma est son émission lumineuse qui dépend des espèces présentes dans le jet. Le spectromètre optique a été placé face à la source et des spectres intégrés spatialement et temporellement ont été enregistrés. A partir de ces spectres les espèces radiatives présentes dans le jet de plasma ont été identifiées.

La Figure 4-22 présente un exemple de spectre des émissions de la plume, obtenue à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les émissions du néon sont très intenses par rapport aux espèces de l'air et deux temps d'exposition ont été nécessaires afin d'observer le spectre en entier, 25 ms pour le spectre (a) et 4 s pour le spectre (b).

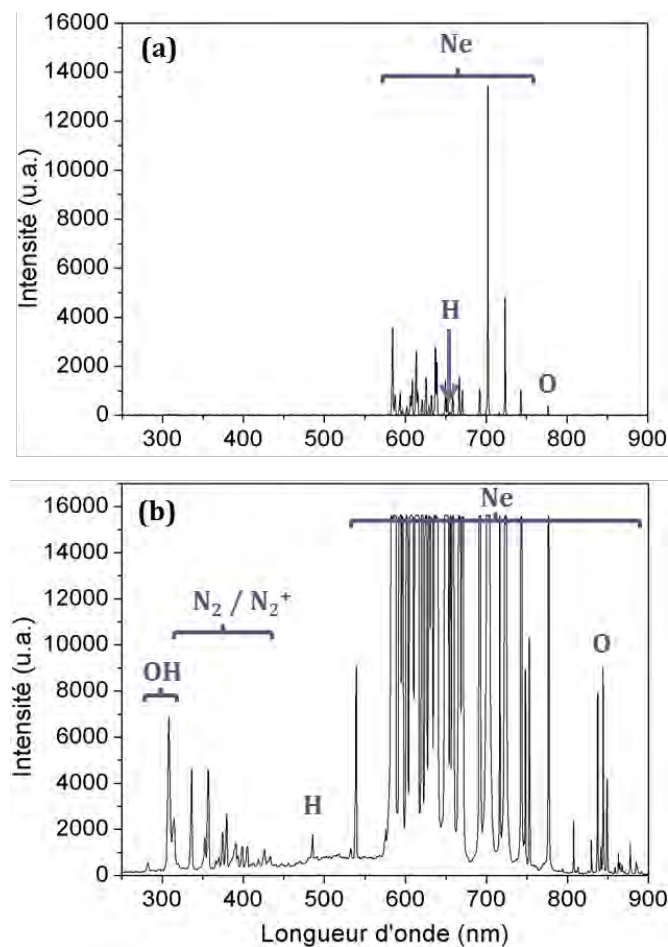


Figure 4-22 : spectre du plasma de 250 à 900 nm, intégré spatialement et temporellement, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les temps d'exposition sont de 25 ms pour le spectre (a) et 4 s pour le spectre (b).

Le spectre (a) montre que l'émission lumineuse est dominée par les émissions du néon comprises entre 584 nm et 743 nm. Ce sont elles qui sont responsables de la couleur rouge orangée de la plume. Cependant, en augmentant le temps d'exposition du spectromètre, spectre (b), d'autres raies apparaissent. Elles correspondent aux

désexcitations radiatives de l'hydroxyle, l'oxygène, l'hydrogène, la molécule d'azote et l'ion moléculaire d'azote. Ces espèces peuvent venir d'excitation et d'ionisation se produisant dans le jet à l'air libre, mais également d'impuretés présentes dans la bouteille. Il est à noter que la pureté du néon utilisée est de 99,99 % (bouteille Air Liquide N40), les impuretés présentes dans la bouteille sont de 3 ppm pour H₂O et O₂, et de 15 ppm pour N₂. Ces spectres sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [14]–[16]. Notons que pour ces auteurs la présence du premier système négatif de l'azote n'est pas toujours vérifiée. Les différentes raies observées sont résumées dans le Tableau 4-2. Pour le néon, seules les raies les plus intenses ont été indiquées.

Espèces	λ (nm)	Transition	$E_{\text{haute}} - E_{\text{basse}}$ (eV)
OH	282	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1,0)$	4,4 – 0
	308	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0,0)$	4,0 – 0
H	486	H β	12,75 – 10,20
	656	H α	12,09 – 10,20
O	777	$3p^5P_{1,2,3} - 3p^5S^{\circ}_2$	10,74 – 9,14
	844	$3p^3P_{0,1,2} - 3s^3S^{\circ}_1$	10,99 – 9,52
N ₂ Second système positif (SPS)	315	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(1,0)$	11,3 – 7,4
	336	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,0)$	11,0 – 7,4
	353	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(1,2)$	11,3 – 7,8
	356	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,1)$	11,0 – 7,6
	370	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(2,4)$	11,5 – 8,2
	374	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(1,3)$	11,3 – 8,0
	380	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,2)$	11,0 – 7,8
	393	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(2,5)$	11,5 – 8,4
	399	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(1,4)$	11,3 – 8,2
	405	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,3)$	11,0 – 8,0
	419	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(2,6)$	11,5 – 8,6
	434	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g(0,4)$	11,0 – 8,2
N ₂ ⁺ Premier système négatif (FNS)	390	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+(0,0)$	18,8 – 15,6
	427	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+(0,1)$	18,8 – 15,9
	470	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+(0,2)$	18,8 – 16,2
Ne	584	$2p^5 3p [1/2]_0 - 2p^5 3s [1/2]_1$	18,97 – 16,85
	614	$2p^5 3p [3/2]_2 - 2p^5 3s [3/2]_2$	18,64 – 16,62
	626	$2p^5 3p [3/2]_1 - 2p^5 3s [1/2]_0$	18,69 – 16,72
	637	$2p^5 3p [3/2]_1 - 2p^5 3s [3/2]_1$	18,61 – 16,67
	703	$2p^5 3p [1/2]_1 - 2p^5 3s [3/2]_2$	18,38 – 16,62
	724	$2p^5 3p [1/2]_1 - 2p^5 3s [3/2]_1$	18,38 – 16,67

Tableau 4-2 : espèces identifiées en fonction des raies observées sur le spectre obtenu à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Pour chaque raie la transition correspondante est précisée ainsi que les niveaux concernés.

Les raies du néon observées correspondent aux désexcitations radiatives des niveaux 3p vers les niveaux 3s. Ces configurations comprennent quatre multiplets. Le premier et le troisième multiplet consistent en la désexcitation de différents niveaux excités 3p vers les niveaux métastables : $2p^5 3s [3/2]_2$ (aussi noté 3P_2) et $2p^5 3s [1/2]_0$ (noté 3P_0) d'énergies respectives 16,62 eV et 16,72 eV. La désexcitation vers le niveau métastable $2p^5 3s [3/2]_2$ est observée via les longueurs d'onde 614 nm et 703 nm et celle vers le niveau $2p^5 3s [1/2]_0$ avec celle à 626 nm.

Le deuxième et le quatrième multiplet correspondent aux désexcitations vers les niveaux résonants : $2p^5 3s [3/2]_1$ (noté 3P_1) et $2p^5 3s [1/2]_1$ (noté 1P_1) d'énergies respectives 16,67 eV et 16,85 eV. Les transitions à 637 nm et 724 nm appartiennent au deuxième multiplet et celle à 584 nm au quatrième. L'observation des longueurs d'onde à 614 nm, 626 nm et 703 nm atteste de la présence de néon dans un état métastable dans notre plume.

Comme pour l'hélium, nous observons la présence de l'ion N_2^+ dans l'état $B \ ^2\Sigma_u^+$ d'énergie 18,8 eV. Sa présence est observée via les transitions radiatives du premier système négatif de l'azote (390 nm, 427 nm et 470 nm). Dans le chapitre 1, nous avons vu que les processus de création de cette espèce peuvent faire intervenir des électrons d'énergie supérieure à 18,8 eV dans le cas de l'ionisation directe ou dans le cas de l'ionisation par étape des électrons d'énergie supérieure à 15,6 eV pour ioniser N_2 dans l'état $X \ ^2\Sigma_g^+$, puis d'un électron d'énergie supérieure à 3,2 eV pour exciter N_2^+ du niveau $X \ ^2\Sigma_g^+$ vers $B \ ^2\Sigma_u^+$. Il est également possible que, comme pour l'hélium, des collisions avec les métastables de néon soient responsables de l'ionisation de N_2 (ionisation Penning). Les métastables du néon présentent des énergies inférieures à celle de N_2^+ ($B \ ^2\Sigma_u^+$), 16,62 eV et 16,72 eV contre 18,8 eV. Ils ne peuvent pas directement ioniser l'azote moléculaire dans l'état $B \ ^2\Sigma_u^+$. Ils peuvent toutefois l'ioniser dans l'état $X \ ^2\Sigma_g^+$ ($E_i = 15,6$ eV) par ionisation Penning. Ce dernier peut alors, à son tour, être excité par impact électronique produisant ainsi N_2^+ ($B \ ^2\Sigma_u^+$) [17].

La présence de N_2 ($C \ ^3\Pi_u$) est observée via les transitions du second système positif de l'azote. Dans le chapitre 1, nous avons vu que cette espèce peut être produite à partir du niveau fondamental lors de collisions avec des électrons d'énergie suffisante ($E \geq 11,0$ eV). Elle peut également provenir de la recombinaison de l'ion N_2^+ ($X \ ^2\Sigma_g^+$) avec un électron ou du transfert de charge de N_2^+ ($X \ ^2\Sigma_g^+$) à une molécule du mélange.

De manière générale, nous observons les mêmes longueurs d'onde associées aux espèces de l'air que celles obtenues avec l'hélium utilisé comme gaz de décharge. Lors de l'étude des distributions spatiales, pour le néon, nous suivons l'émission à 703 nm, qui correspond à la désexcitation vers le niveau métastable $2p^5 3s [3/2]_2$ (3P_2) et celle à 584 nm, correspondant à la transition vers un niveau résonant.

Nous suivons également l'émission d'oxygène à 844 nm, celle de l'azote moléculaire à 336 nm, de l'ion moléculaire d'azote à 390 nm et de l'hydroxyle à 308 nm.

II-2 DISTRIBUTIONS SPATIALES DES ESPECES PRESENTES DANS LE JET

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition spatiale des espèces le long du jet de plasma. Le spectromètre optique a été placé à 90° du jet. Il a été muni d'une fente, placée devant la fibre, afin d'augmenter la résolution spatiale. Les mesures obtenues sont intégrées temporellement, temps d'exposition de 110 ms pour suivre les émissions du néon et de 3 s pour les autres espèces.

II-2-1 Etude d'un cas à une tension et un débit de gaz fixes

La Figure 4-23 présente les distributions spatiales, le long de l'axe z , des intensités lumineuses pour différentes longueurs d'onde, à une tension appliquée de 1400 V et un débit de $2,3 \text{ L.min}^{-1}$. Les longueurs d'onde sélectionnées sont celles de Ne à 584 nm et 703 nm, OH à 308 nm, N_2 à 336 nm, N_2^+ à 390 nm et de O à 844 nm. La position $z = 0$ correspond à la sortie de la source. Dans le cas présenté, la plume mesure 31 mm. Nous avons préféré suivre la transition radiative à 844 nm plutôt que celle à 777 nm pour l'oxygène. Sur les spectres obtenus avec un temps d'exposition de 110 ms, l'intensité de la raie à 777 nm est faible et son rapport signal sur bruit est élevé, et sur les spectres obtenus avec un temps d'exposition de 3 s son intensité sature. Alors que, sur ces derniers, la raie à 844 nm dispose d'une intensité suffisante pour pouvoir être suivie.

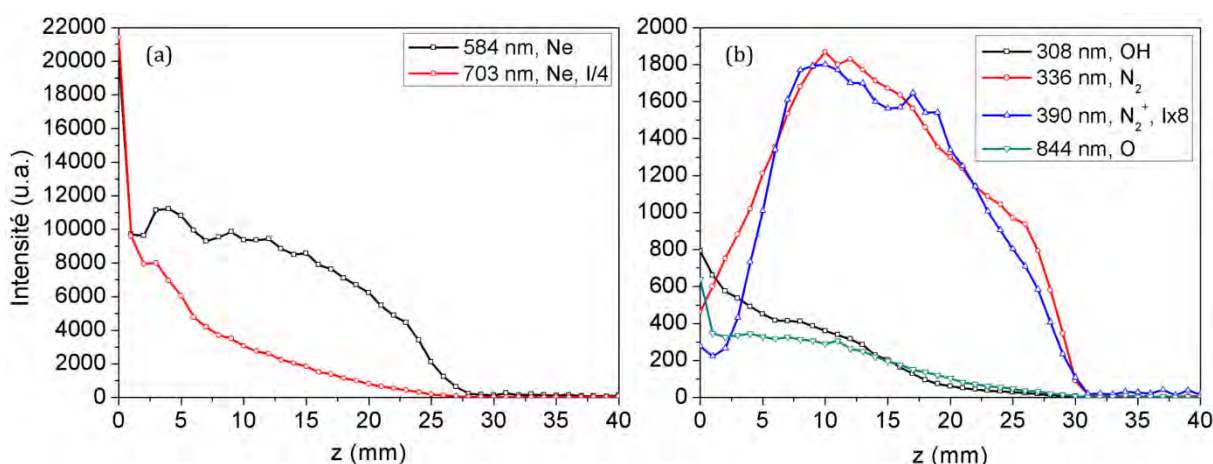


Figure 4-23 : distributions spatiales suivant l'axe z des intensités lumineuses pour Ne (584 nm et 703 nm) (a) et pour : OH, N_2 , N_2^+ et O (b) pour une tension de 1400 V et un débit de $2,3 \text{ L.min}^{-1}$; le temps d'exposition est de 110 ms pour observer le néon et de 3 s pour les autres espèces. L'intensité de l'émission de Ne à 703 nm a été divisée par 4 et celle de N_2^+ à 390 nm multipliée par 8. L'origine de l'axe z correspond à la sortie de la source.

Précisons que les longueurs d'onde relatives aux transitions d'une même espèce montrent des évolutions spatiales analogues, hormis le néon pour lequel en fonction de la longueur d'onde deux comportements différents ont été observés, Figure 4-23 (a). Afin de comparer les évolutions de ces deux longueurs d'onde, l'intensité de celle à 703 nm a été divisée par 4. La plupart des longueurs d'onde du néon suit la même évolution que 703 nm.

Selon l'espèce suivie, l'intensité lumineuse évolue différemment le long de l'axe z . Deux comportements apparaissent : les longueurs d'onde dont l'intensité est plus élevée à proximité de la source et qui diminue le long de l'axe z , et celles pour lesquelles l'intensité augmente à la sortie de la source pour atteindre un maximum à l'air libre et diminuer ensuite.

La première catégorie regroupe le néon (Figure 4-23 (a)), l'hydroxyle et l'oxygène (Figure 4-23 (b)). L'intensité du néon à 703 nm chute brutalement entre $z = 0$ et $z = 2$ mm. Elle décroît ensuite rapidement entre $z = 3$ mm et $z = 6$ mm et de plus en plus lentement de $z = 6$ mm à $z = 28$ mm, distance à laquelle son intensité n'est plus visible. L'intensité du néon à 584 nm diminue abruptement entre $z = 0$ et $z = 1$ mm, puis elle augmente de $z = 2$ à $z = 4$ mm. Ce maximum, atteint dans l'air, indique qu'il y a peuplement du niveau $2p^5 3p [1/2]_0$ (niveau supérieur de la transition à 584 nm) dans la plume. L'intensité à 584 nm reste, ensuite, quasi constante de $z = 7$ mm à $z = 12$ mm, puis diminue de plus en plus rapidement entre $z = 12$ mm et $z = 28$ mm, distance à laquelle elle n'est plus observable. L'émission lumineuse à 584 nm décroît plus lentement le long de l'axe du jet que celle à 703 nm. L'intensité à 703 nm atteint 10 % de sa valeur maximale à 14 mm et celle à 584 nm à 25 mm. Ces résultats confirment la présence de néon excité sur pratiquement toute la longueur de la plume, ce qui explique sa couleur orangée.

L'émission de l'hydroxyle à 308 nm, diminue de la sortie de la source à $z = 0$ jusqu'à sa disparition à $z = 28$ mm. L'intensité lumineuse de l'oxygène chute entre $z = 0$ et $z = 1$ mm, puis présente un plateau de $z = 1$ mm à $z = 11$ mm, au-delà son intensité diminue jusqu'à ce que son émission ne soit plus visible sur ces mesures ($z = 28$ mm).

La deuxième catégorie regroupe le premier système négatif de l'azote (N_2^+) et le second système positif de l'azote (N_2). Leurs distributions spatiales sont présentées sur la Figure 4-23 (b). L'intensité de la longueur d'onde de N_2 à 336 nm augmente entre $z = 0$ et $z = 10$ mm de façon linéaire, puis diminue quasi linéairement entre $z = 10$ mm et $z = 26$ mm. A partir de $z = 26$ mm son intensité chute brutalement jusqu'à l'extrémité de la plume à 31 mm. L'émission lumineuse de N_2^+ à 390 nm diminue entre $z = 0$ et $z = 1$ mm, puis augmente linéairement entre $z = 2$ et $z = 8$ mm. Son intensité diminue lentement entre $z = 9$ mm et $z = 19$ mm puis très rapidement de $z = 19$ mm à $z = 31$ mm. L'intensité de N_2^+ a été multipliée par un facteur 8 afin de pouvoir comparer son évolution à celle de N_2 . Globalement, ces deux émissions suivent une évolution relativement proche, elles sont réparties sur la même région de la plume. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus avec l'hélium. D'autre part, leurs augmentations se produisant dans l'air cela confirme que la production de ces espèces a lieu à l'extérieur de la source, ce qui en accord avec le fait que le mélange Ne-air s'effectue après la sortie du plasma dans l'air.

Par ailleurs, il apparaît sur ces courbes que l'intensité de N_2^+ est inférieure d'un facteur 8 à l'intensité de l'azote moléculaire. Cela n'était pas le cas pour le jet d'hélium. Ces

résultats suggèrent que le peuplement du premier système négatif est moins efficace dans le cas de la plume générée avec le néon. Cela peut s'expliquer par les mécanismes mis en jeu lors de sa création. En effet si le mécanisme d'ionisation de N_2^+ fait intervenir des collisions avec les métastables de néon, une seconde étape d'excitation par un impact électronique est nécessaire pour atteindre l'état $B\ ^2\Sigma_u^+$ (état supérieur de la transition à 390 nm). Ce processus se produisant en deux étapes, les ions N_2^+ ($X\ ^2\Sigma_g^+$) peuvent être détruits avant d'avoir été excités, par recombinaison avec un électron de faible énergie ou par transfert de charge avec une molécule ambiante. De plus ces mécanismes conduisent tous deux à la création de N_2 ($C\ ^3\Pi_u$). Cela pourrait expliquer les disparités aux niveaux de leurs intensités respectives.

Dans la première partie de ce chapitre, il est apparu que la tension appliquée et le débit de gaz ont une influence sur la longueur du jet et la vitesse de propagation du plasma. Dans la suite, nous allons étudier l'influence de ces paramètres sur les distributions spatiales des espèces du jet de plasma.

II-2-2 Influence de la tension sur les distributions spatiales

Les mesures de distribution spatiale ont été reproduites pour différentes tensions à un débit fixe de 2,3 L.min⁻¹. La Figure 4-24 présente les distributions spatiales obtenues pour les longueurs d'onde de Ne à 703 nm (a) et 584 nm (b), N_2 à 336 nm (c), N_2^+ à 390 nm (d) et O à 844 nm (e).

Globalement, les profils d'intensité pour une espèce donnée conservent la même évolution pour les différentes tensions. Nous observons que lorsque la tension appliquée augmente, l'intensité lumineuse des différentes espèces augmente. Ces résultats révèlent que l'efficacité d'ionisation et d'excitation dans la plume augmente avec la tension. Ils sont en accord avec ceux obtenus pour l'hélium.

D'autre part, les régions dans lesquelles sont observées les émissions lumineuses des différentes espèces s'élargissent avec l'augmentation de la tension (entre 1200 V et 1400 V), excepté l'émission lumineuse à 703 nm qui reste localisée dans la même région quelle que soit la tension. Cette observation est en accord avec l'allongement de la plume observé partie I-1-3. L'élargissement des zones de présence des espèces radiatives se traduit par un jet plus long. Notons qu'à 1600 V ces zones diminuent (raccourcissement du jet).

Lors des campagnes de mesures de la longueur du jet en fonction de la tension, il est arrivé, pour les tensions les plus élevées de la gamme observée, que des perturbations apparaissent en bout de plume. La longueur de la plume pouvait alors diminuer légèrement, et ce malgré le fait que le débit choisi permette d'obtenir un régime d'écoulement laminaire. C'est probablement ce même phénomène qui est responsable du raccourcissement des zones de présence observée sur ces résultats à 1600 V.

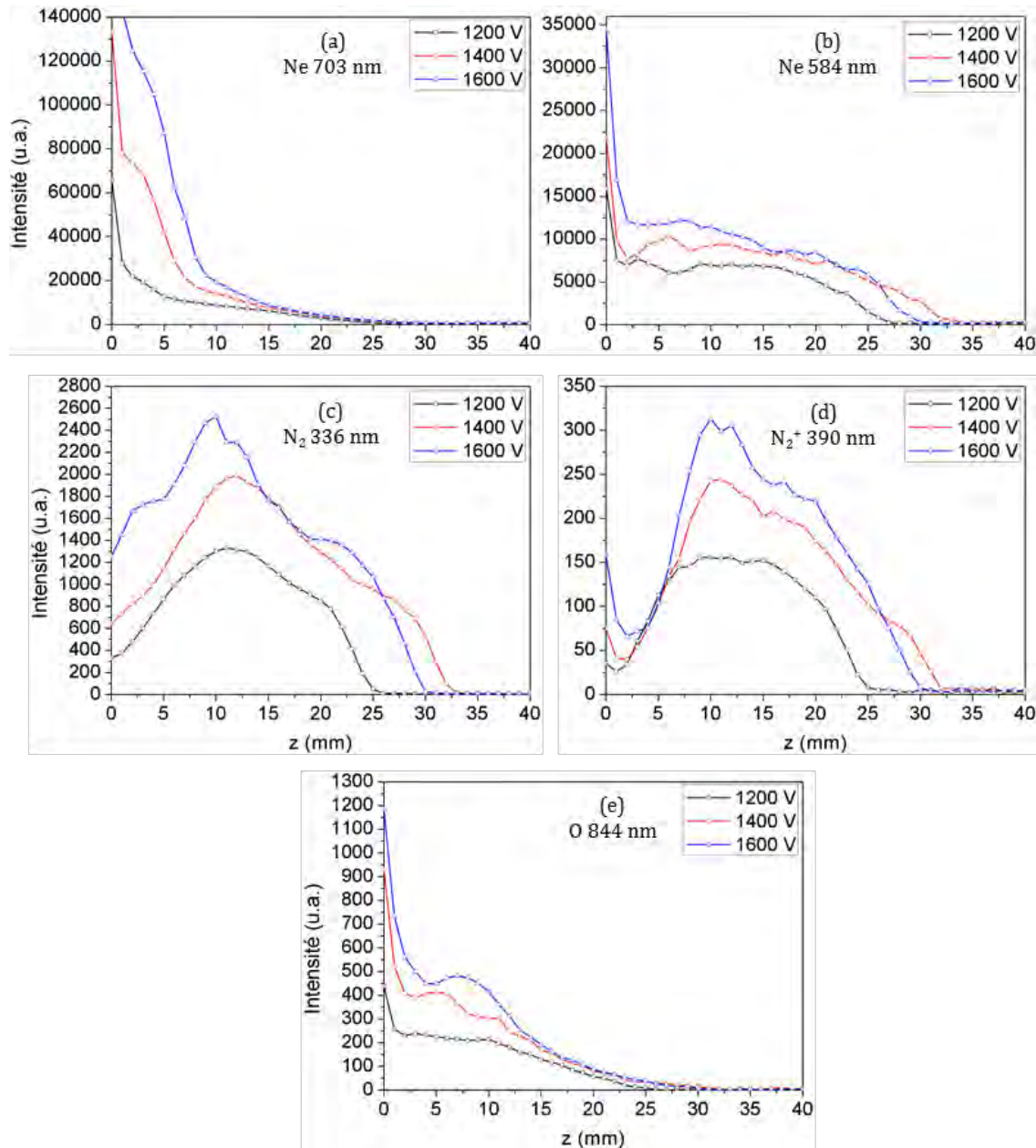


Figure 4-24 : distributions spatiales des intensités lumineuses de Ne à 703nm (a) et 584 nm (b), N_2 à 336 nm (c), N_2^+ à 390 nm (d) et O à 844 nm (e), pour différentes tensions à 2,3 L.min⁻¹. Le temps d'exposition est de 110 ms pour observer le néon et de 3s pour les autres espèces.

II-2-3 Influence du débit sur les distributions spatiales

Nous avons réalisé des mesures pour deux débits correspondants à des écoulements laminaires à une tension appliquée fixe de 1400 V. La Figure 4-25 présente les distributions spatiales des intensités de Ne (a) et (b), N_2 (c), N_2^+ (d) et O (e).

Lorsque le débit augmente, les régions dans lesquelles émettent les espèces observées s'élargissent, en accord avec l'allongement du jet de plasma observé partie I-1-2.

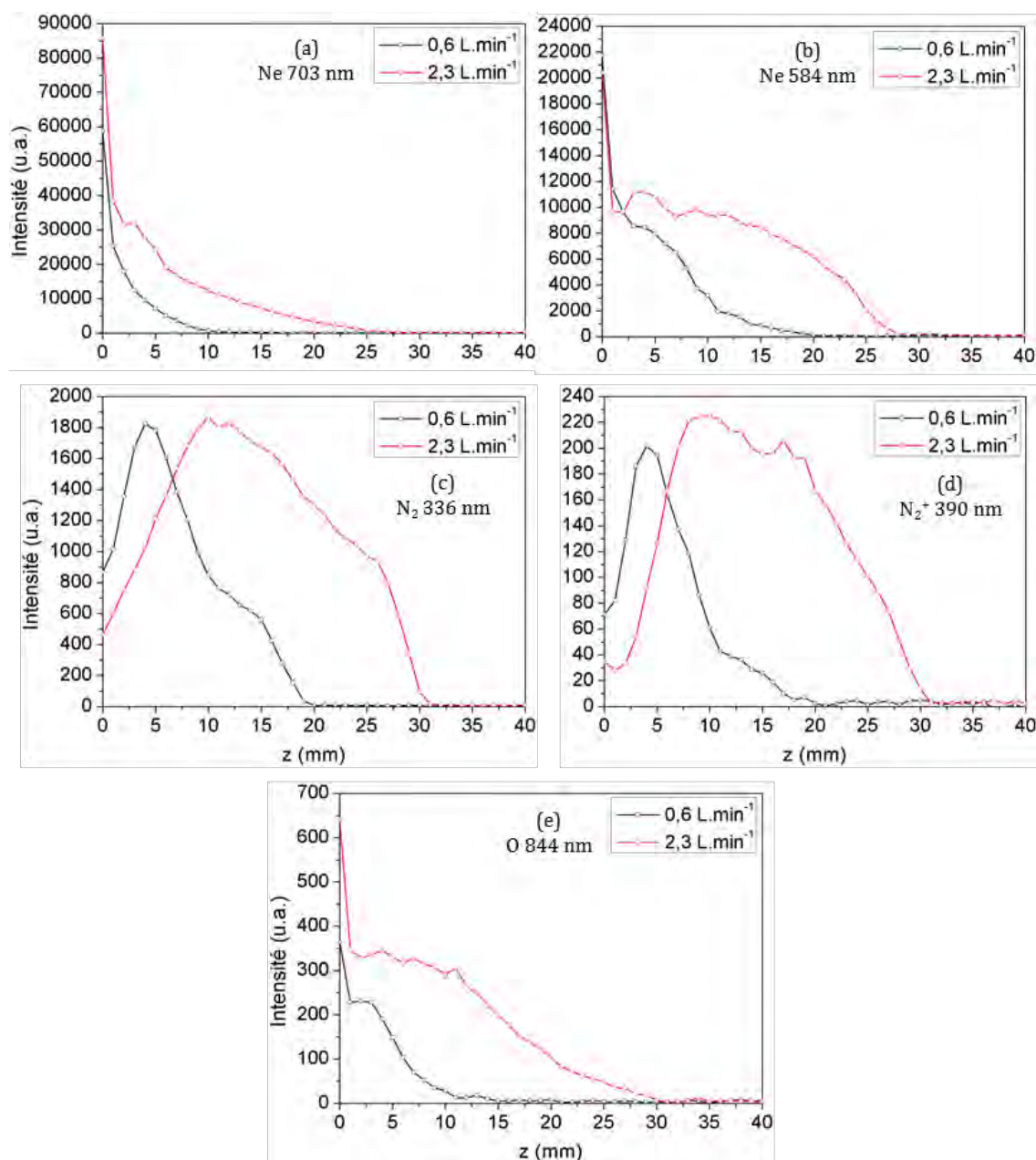


Figure 4-25 : distributions spatiales des intensités lumineuses de Ne à 703 nm (a) et 584 nm (b), N_2 à 336 nm (c), N_2^+ à 390 nm (d) et O à 844 nm (e), pour différents débits à 1400 V. Le temps d'exposition est de 110 ms pour observer le Ne et de 3 s pour les autres espèces.

Ces régions varient de 10 à 25 mm et de 20 à 28 mm pour les émissions du néon, respectivement à 703 nm et 584 nm, de 20 à 31 mm pour N_2 et N_2^+ et de 15 à 30 mm pour O. De plus, avec l'augmentation du débit, les maxima d'intensité des émissions de l'azote se décalent plus loin le long de l'axe z . Il est probable que ce décalage des maxima de l'azote et l'élargissement des profils dépendent de la répartition du mélange Ne-air dans la plume.

Par ailleurs, notons que les maxima d'intensité augmentent légèrement avec le débit de gaz.

Dans un premier temps, nous avons observé la répartition spatiale des différentes espèces présentes dans le jet pour un débit et une tension fixes. Puis l'influence de chacun de ces paramètres a été étudiée de façon indépendante. Il est ainsi apparu que pour augmenter l'intensité des espèces produites le long du jet, le paramètre à augmenter est la tension appliquée. De plus, augmenter le débit permet de bénéficier de zones accrues de présence pour les différentes espèces.

II-3 DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DES ESPECES DU JET

Dans la partie précédente nous avons étudié la distribution spatiale des principales espèces le long du jet pour différents couples tension-débit. Ces résultats ont été obtenus par des mesures au spectromètre optique et sont intégrés temporellement sur plusieurs périodes. Ils ne nous permettent pas de distinguer la contribution de chacune des alternances. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution spatio-temporelle des espèces pour chaque alternance. La caméra ICCD a été utilisée avec des filtres (passe-bande) afin de suivre l'évolution des longueurs d'onde du néon à 584 nm et 703 nm, de l'oxygène à 777 nm, de l'azote moléculaire à 380 nm et de l'ion moléculaire d'azote à 390 nm. Les longueurs d'onde suivies pour l'oxygène et l'azote moléculaire ne sont pas les mêmes que celles suivies précédemment. Cependant, comme les distributions spatiales des intensités lumineuses des différentes longueurs d'onde de O et N₂ évoluent de façon identique, nous supposons qu'il en est de même pour leurs évolutions spatio-temporelles. Les résultats obtenus sont traités de façon indépendante en fonction de l'alternance étudiée.

II-3-1 La décharge en alternance positive

II-3-1-1 Décharge intégrée sur la demi-période

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux images filtrées en longueur d'onde, intégrées sur la demi-période positive, soit 25 μ s. Les images enregistrées permettent d'observer les distributions spatiales des différentes émissions étudiées lors de la demi-période entière, c'est-à-dire la propagation du streamer positif et ce qui se produit après son extinction. La Figure 4-26 présente les images obtenues. Le déclenchement de la caméra est réglé sur le front de montée du signal de synchronisation. A l'extrémité gauche des images se trouve la sortie de la source. Sur ces résultats la plume mesure 17 mm.

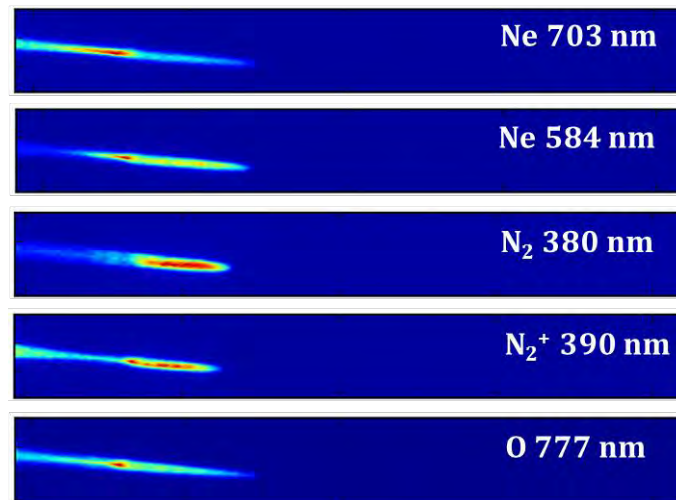


Figure 4-26 : images filtrées en longueur d'onde de la décharge, intégrées sur la demi-période positive à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les espèces suivies sont le Ne à 703 nm et 584 nm, N₂ à 380 nm, N₂⁺ à 390 nm et O à 777 nm ; temps d'exposition de 25 μ s.

D'une part, nous remarquons que les émissions lumineuses du néon et de l'oxygène ne sont pas maximales à la sortie de la source mais augmentent le long de l'axe z et atteignent leurs maxima à une distance comprise entre 5 mm et 7 mm. Il apparaît également que l'émission à 584 nm du néon est plus intense sur la seconde moitié de la plume. Ces distributions spatiales sont différentes de celles obtenues avec les mesures du spectromètre optique. Les résultats du spectromètre optique étant intégrés sur plusieurs périodes, ils tiennent compte des participations des décharges positive et négative. Alors qu'ici seules les émissions se produisant lors de l'alternance positive ont été enregistrées. Nous verrons par la suite que les émissions du néon et de l'oxygène sont maximales à la sortie de la source lors de l'alternance négative.

D'autre part, nous observons également, qu'à l'instar des résultats du spectromètre optique, les émissions d'azote augmentent le long de l'axe du jet. Elles atteignent leurs valeurs maximales à $z = 8$ mm et sont majoritairement réparties entre cette distance et l'extrémité de la plume.

Ces résultats suggèrent que, pour toutes les transitions observées, le peuplement de leurs niveaux supérieurs se produit dans l'air.

II-3-1-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume

La propagation du streamer positif a ensuite été enregistrée avec des portes de 10 ns, afin de suivre la progression du jet de plasma en fonction des longueurs d'onde choisies. Dans un premier temps, l'observation s'est portée sur la plume entière. La Figure 4-27 présente les résultats obtenus. L'intensité de chaque longueur d'onde est normalisée par rapport à sa valeur maximale. L'origine de l'abscisse correspond au front de montée du signal de synchronisation.

Il est à noter que sur ces vidéos le front commence à se propager dès 150 ns.

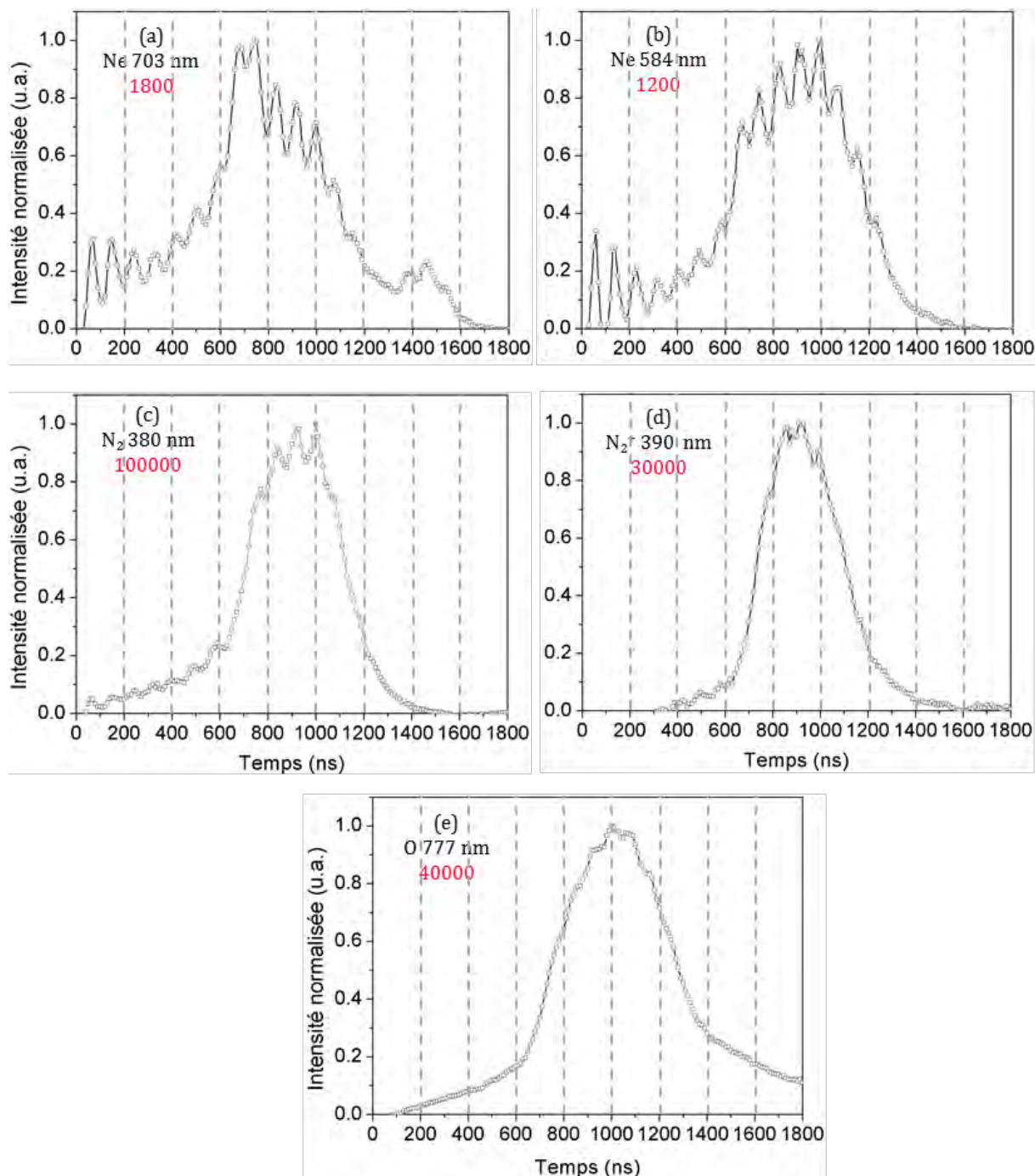


Figure 4-27 : intensités lumineuses de Ne à 703 nm (a) et 584 nm (b), N_2 à 380 nm (c), N_2^+ à 390 nm (d) et O à 777 nm (e) en fonction du temps, pour l'alternance positive, à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum de chaque espèce. Les valeurs en rouge indiquent l'accumulation utilisée avec chaque filtre.

Ces profils présentent un aspect similaire, avec une augmentation abrupte de l'intensité à 600 ns et une émission lumineuse se produisant majoritairement entre 600 ns et

1200 ns, hormis l'oxygène pour laquelle l'émission est plus étalée dans le temps (présentes majoritairement entre 600 ns et 1400 ns).

Les intensités des deux longueurs d'onde du néon suivies présentent des profils très proches (Figure 4-27 (a) et (b)). Les émissions sont visibles après 30 ns, leurs intensités oscillent autour d'une valeur de, respectivement pour les émissions à 703 nm et 584 nm, 20 % et 15 % de leurs valeurs maximales jusqu'à 400 ns. Elles augmentent rapidement de 400 ns à 600 ns et très rapidement au-delà. L'émission à 703 nm atteint son maximum à 740 ns, avant celle à 584 nm qui l'atteint à 990 ns. Elles diminuent ensuite rapidement. Pour ces deux transitions radiatives, l'émission au niveau du front disparaît après 1500 ns. Sur le profil de l'intensité à 703 nm, l'émission augmente à nouveau à partir de 1330 ns jusqu'à 1460 ns avant de décroître à nouveau. Cette augmentation est due à l'augmentation de l'intensité dans le canal à la fin de la propagation du front, au niveau de la sortie de la source. L'émission à 584 nm ne semble pas augmenter au niveau du canal à la fin de la propagation du front.

Ces deux émissions lumineuses atteignent des maxima d'intensité à une fréquence, comprise entre 11 et 14 MHz, proche des oscillations du signal de tension à 15 MHz. Il est probable que les oscillations observées sur les profils des émissions du néon soient dues à celles du signal de tension. Ces résultats suggèrent que les niveaux supérieurs de ces deux transitions ($2p^5 3p [1/2]_0$ pour 584 nm et $2p^5 3p [1/2]_1$ pour 703 nm) sont peuplés, au moins partiellement, par impact électronique au niveau de la tête du streamer.

L'émission de N_2 (Figure 4-27 (c)) est observée à partir de 40 ns, elle augmente lentement jusqu'à 600 ns puis rapidement après. Elle atteint sa valeur maximale à 1000 ns puis décroît rapidement. L'émission au niveau du front disparaît à environ 1580 ns.

L'émission de N_2^+ (Figure 4-27 (d)) est détectée à partir de 310 ns, son intensité augmente lentement jusqu'à 600 ns et rapidement au-delà. La valeur maximale de l'intensité est atteinte à 910 ns. L'intensité diminue ensuite rapidement. A 1450 ns l'émission n'est plus visible au niveau du front mais reste visible dans le canal, elle est de faible intensité.

Les émissions de N_2 et N_2^+ suivent un profil similaire. De plus, leurs profils semblent moins marqués par les oscillations de la tension que ceux du néon et il est probable que les mécanismes d'excitation et d'ionisation par impact électronique ne soit pas majoritaire dans le peuplement des niveaux supérieurs de N_2 et N_2^+ . Nous avons vu précédemment que tous les deux peuvent être produits à partir de N_2^+ dans l'état $X^2\Sigma_g^+$, lui-même peuplé par ionisation Penning lors de collisions de N_2 avec les métastables de néon [17]. $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ peut être excité vers le niveau $B^2\Sigma_u^+$ lors d'impact électronique, dont résulte ensuite la désexcitation radiative que nous observons à 390 nm pour N_2^+ [17]. $N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$ peut également se recombiner avec un électron ou faire un transfert de charge avec une molécule du mélange, ce qui donne $N_2 (C^3\Pi_u)$, que nous observons via la transition à 380 nm de N_2 [18].

L'intensité lumineuse de l'oxygène (Figure 4-27 (e)) apparaît dès 100 ns. Elle augmente lentement jusqu'à 600 ns et rapidement au-delà. L'intensité lumineuse atteint sa valeur maximale à 1000 ns. A 1530 ns l'émission au niveau de la tête du streamer a disparu mais les émissions persistent dans le canal à l'arrière du front elles représentent encore 12 % de la valeur maximale à 1800 ns. Cette longévité plus importante de l'émission de l'oxygène peut provenir des mécanismes d'attachement dissociatif de la molécule de dioxygène avec des électrons de faibles énergies présents dans le canal [6]. De plus les émissions de l'azote et de l'oxygène semblent moins influencées par les variations du signal de tension.

II-3-1-3 Evolution spatio-temporelle des premiers instants de la décharge dans l'air

Nous nous sommes intéressés aux distributions spatio-temporelles des espèces sur les 14 premiers millimètres parcourus par le streamer dans l'air. Cela a permis de visualiser la répartition de chaque espèce au sein du streamer au cours des premières étapes de sa propagation. La Figure 4-28 présente les images des émissions de Ne (584 nm et 703 nm), N_2 , N_2^+ et O.

Ces images n'ont pas été enregistrées le même jour, ce qui provoque de légers décalages temporels entre les émissions observées, cependant cela n'altère en rien l'observation de la propagation du streamer. Ces images ont été choisies afin de correspondre aux mêmes étapes de la propagation. Les images obtenues sans filtre ont également été ajoutées à titre comparatif.

En fonction de l'espèce suivie, la répartition de son émission lumineuse au sein du streamer diffère. Les émissions du néon à 584 nm et 703 nm évoluent de façon similaire. Leurs émissions se situent majoritairement au niveau de la tête du streamer et elles suivent la même évolution que l'émission totale (obtenue sans filtre). En sortie de source elles adoptent une forme ovale de petite dimension radiale, 0,3 mm pour l'émission à 703 nm et 0,2 pour 584 nm à respectivement 330 ns et 350 ns. Après quelques millimètres, le front d'ionisation s'élargit et change de forme, cette étape est visible sur les images à 440 ns pour 703 nm et 490 ns pour 584 nm. Les émissions adoptent une forme de croissant qu'elles conservent au cours de la propagation du streamer (images à 550 ns et 660 ns pour 703 nm et à 600 ns et 710 ns pour 584 nm). Au bout de la zone observée, après 10 à 12 mm, le croissant se déforme et l'intensité maximale se déplace vers les bords, hauts et bas du front.

Les distributions spatio-temporelles du premier système négatif et du second système positif de l'azote présentent des évolutions similaires. Leurs émissions sont faibles et diffuses jusqu'à environ 500 ns, au-delà leurs intensités respectives augmentent et adoptent une forme ovale, qu'elles conservent sur toute la zone observée. Ces espèces semblent localisées majoritairement à proximité de la tête du streamer au cours de sa propagation. Il est à noter que les émissions d'azote semblent augmenter

approximativement au même moment que le changement de forme du néon (soit au même moment soit juste après).

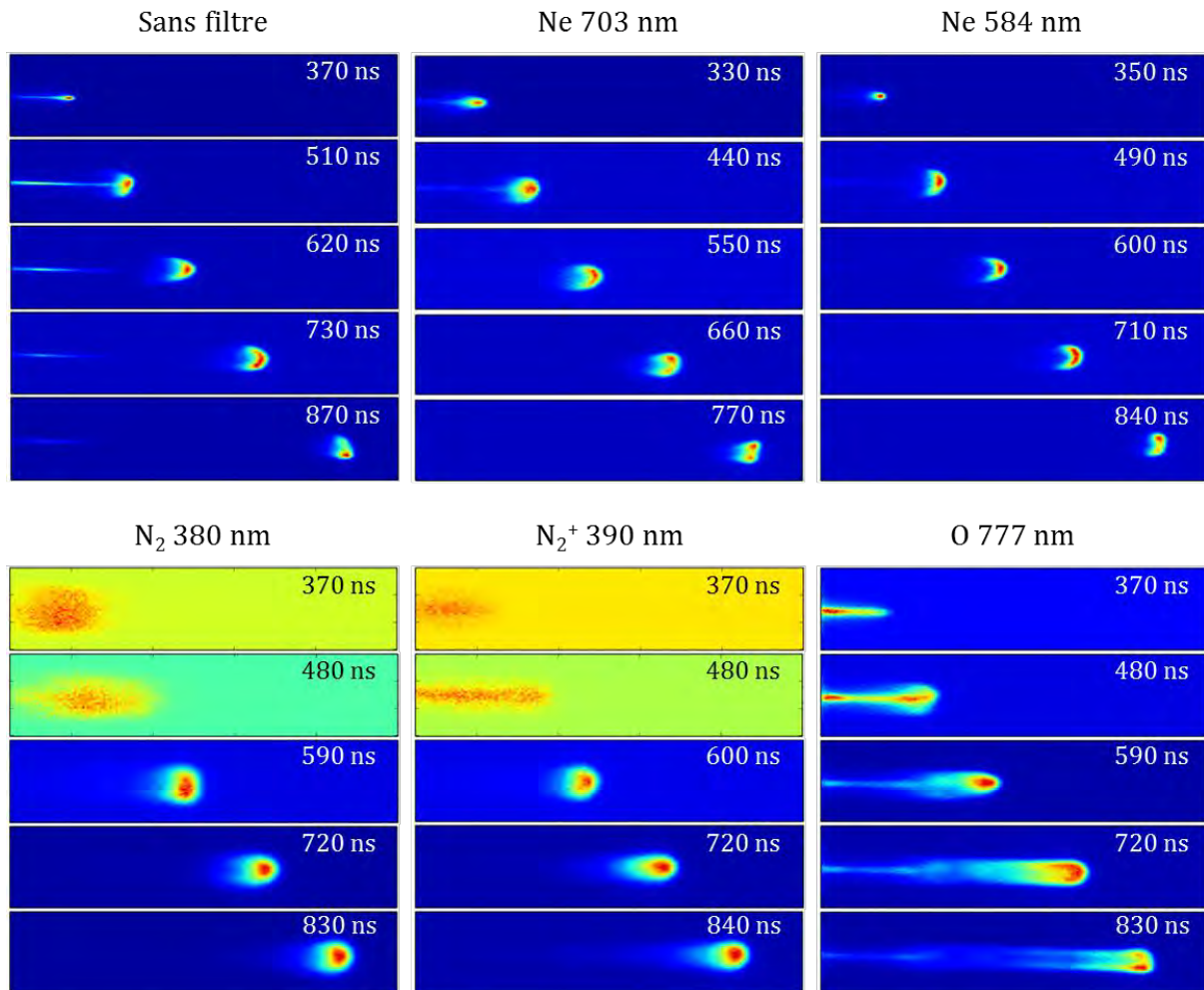


Figure 4-28 : images des émissions lumineuses sans filtre et avec filtre pour : Ne à 703 et 584 nm, N₂ à 380 nm, N₂⁺ à 390 nm et O à 777 nm, à différents instants de la propagation du streamer positif généré à 1400 V avec un débit de 2,3 L.min⁻¹. Le temps d'exposition est de 10 ns. L'intensité est normalisée pour chaque image.

Sur les images correspondant à l'oxygène, son émission semble répartie sur toute la longueur du streamer. Au début de la propagation du streamer dans l'air, son émission est concentrée dans un canal de faible diamètre, 0,3 mm à 370 ns. Après quelques millimètres, le canal se déforme et s'élargit. Ce changement est illustré sur l'image à 480 ns. Sur les images à 590 ns, 720 ns et 830 ns, l'émission de l'oxygène est intense au niveau de la tête du streamer mais reste également très présente dans le canal. Il est à noter que l'intensité maximale de l'oxygène à l'avant du front adopte pendant quelques dizaines de nanosecondes la forme de croissant, visible sur l'image à 720 ns.

La répartition de l'oxygène dans le canal à l'arrière du front tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle il résulte de la dissociation de O₂ par les électrons de faible énergie

présents dans le canal [6]. L'émission de l'oxygène dans le canal se produit après le passage du front.

D'autre part, l'évolution de l'oxygène semble suivre celle du néon. Le diamètre du canal observé à 370 ns correspond aux dimensions des émissions du néon avant le changement de forme. De plus, l'élargissement de l'émission d'oxygène semble se produire sur la même plage temporelle que le changement vers la forme de croissant du néon.

A partir de ces résultats, il semble que le changement de forme des émissions du néon, celui de l'oxygène et l'apparition des émissions d'azote soient liés. Il n'est cependant pas possible de déterminer dans quel ordre ils se produisent.

II-3-1-4 Vue de face

L'imagerie filtrée a également été utilisée pour observer la décharge vue de face pour les deux longueurs d'onde du néon et pour celle de la molécule d'azote. Des images enregistrées à différents instants de la propagation du streamer apparaissent sur la Figure 4-29. Des images obtenues sans filtre sont également montrées à titre comparatif.

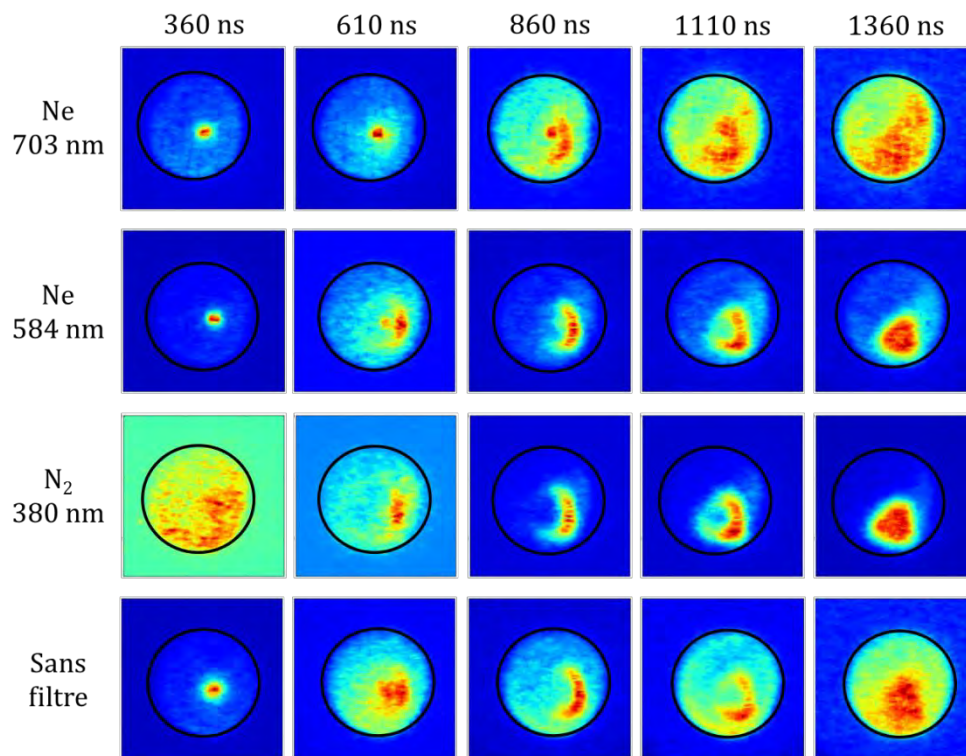


Figure 4-29 : images de la décharge vue de face pour les émissions de Ne à 703 nm et 584 nm, N₂ à 380 nm ainsi que celles obtenues sans filtre. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer positif ; pour une tension de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

La sortie du streamer dans l'air a été évaluée à environ 200 ns. Au début de la propagation, les émissions du néon apparaissent sous la forme d'un disque de faible

diamètre (image à 360 ns). Ce disque correspond au front ovale de petite dimension observé de profil dans les premiers instants qui suivent la sortie du streamer dans l'air (Figure 4-28 : images à 370 ns sans filtre, à 330 ns pour l'émission à 703 nm et à 350 ns pour l'émission à 584 nm). L'émission de N_2 est quant à elle diffuse sur l'image à 360 ns.

Les émissions évoluent ensuite pour adopter une forme d'arc de cercle. Ce changement se produit à différents instants en fonction de la longueur d'onde. Il est visible sur les images à 610 ns pour l'émission de Ne à 584 nm et pour celle de N_2 . Il se produit plus tard pour l'émission à 703 nm de Ne, il est visible sur l'image à 860 ns. Le rayon de courbure de l'arc de cercle diminue au cours du temps (images à 860 et 1110 ns).

A 1360 ns, les émissions à 584 nm du néon et à 380 nm de l'azote présentent une forme oblongue alors que l'émission à 703 nm est devenue diffuse.

II-3-2 La décharge en alternance négative

Les mêmes mesures que celles effectuées pour l'alternance positive ont été reproduites pour l'alternance négative.

II-3-2-1 Décharge intégrée sur la demi-période

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la distribution spatiale des différentes longueurs d'onde, intégrée sur la demi-période négative. Ces résultats permettent une observation de la propagation du streamer négatif et des émissions qui en résultent.

Le déclenchement de la caméra a été décalé de 25 μs par rapport au front de montée du signal de synchronisation. Les images obtenues pour les différentes longueurs d'onde étudiées sont présentées sur la Figure 4-30. Ces images sont intégrées sur 25 μs . A l'extrémité gauche des images se trouve la sortie de la source. Sur ces résultats le canal s'étend sur 17 mm.

Les émissions du néon, de l'oxygène et de l'ion d'azote sont maximales à proximité directe de la sortie de la source. Les intensités lumineuses du néon et de l'ion d'azote diminuent rapidement le long de l'axe de propagation du jet. L'oxygène apparaît réparti de façon homogène sur pratiquement toute la longueur de la plume.

L'émission de la molécule d'azote présente une répartition différente. Cette émission augmente le long de l'axe z , atteint sa valeur maximale à 8,5 mm de la source et reste très intense sur 5 mm avant de décroître rapidement à l'extrémité du jet.

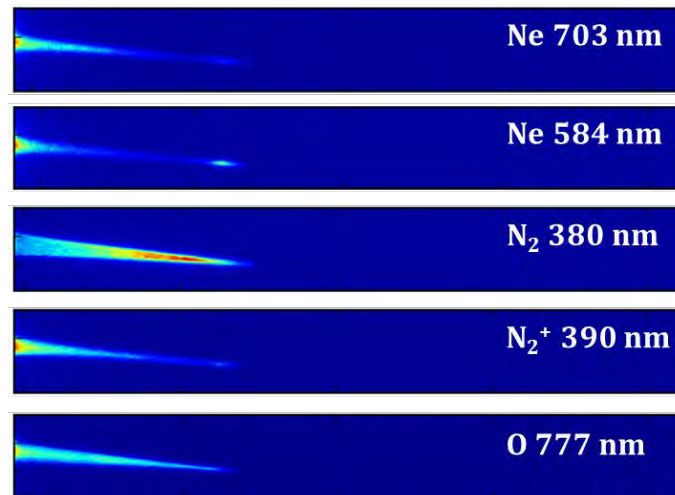


Figure 4-30 : images filtrées en longueur d'onde de la décharge, intégrées sur la demi-période négative à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les espèces suivies sont le Ne à 703 nm et 584 nm, N₂ à 380 nm, N₂⁺ à 390 nm et O à 777 nm ; temps d'exposition de 25 μ s.

II-3-2-2 Evolution temporelle des espèces sur l'ensemble de la plume

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution temporelle des émissions de Ne, N₂, N₂⁺ et O durant l'alternance négative. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-31. Sur ces images le streamer se propage sur 17 mm en près de 720 ns (entre 60 ns et 780 ns).

Les profils obtenus se regroupent suivant deux catégories. Les profils sur lesquels l'intensité présente des maxima locaux périodiques : le néon (a) et (b), la molécule d'azote (c) et l'ion d'azote (d). Et le profil de l'oxygène (e) sur lequel les oscillations sont nettement moins marquées.

Les oscillations de l'intensité, observées sur les profils (a) à (d), se produisent à une fréquence comprise entre 11 MHz et 13 MHz et les oscillations du signal de tension à une fréquence de 15 MHz. Il apparaît que les intensités de Ne, N₂ et N₂⁺ sont modulées par les variations du signal de tension. Ces résultats suggèrent que les niveaux supérieurs de ces transitions ($2p^5 3p [1/2]_0$ pour le néon à 584 nm, $2p^5 3p [1/2]_1$ pour le néon à 703 nm, $C^3\Pi_u$ pour N₂ et $B^2\Sigma_u^+$ pour N₂⁺) sont majoritairement peuplés par impact électronique.

Les émissions de Ne à 703 nm, N₂ et N₂⁺ présentent tous une augmentation de leurs intensités respectives entre 1000 ns et 1500 ns (pour N₂⁺ d'autres augmentations successives sont également observées plus tard). Il s'agit de l'intensité dans le canal qui augmente à partir de la sortie de la source. Une légère augmentation de l'intensité est également visible sur le profil de la transition à 584 nm du néon, mais celle-ci se produit plus tôt, atteignant un maximum local à 950 ns et elle est de faible amplitude.

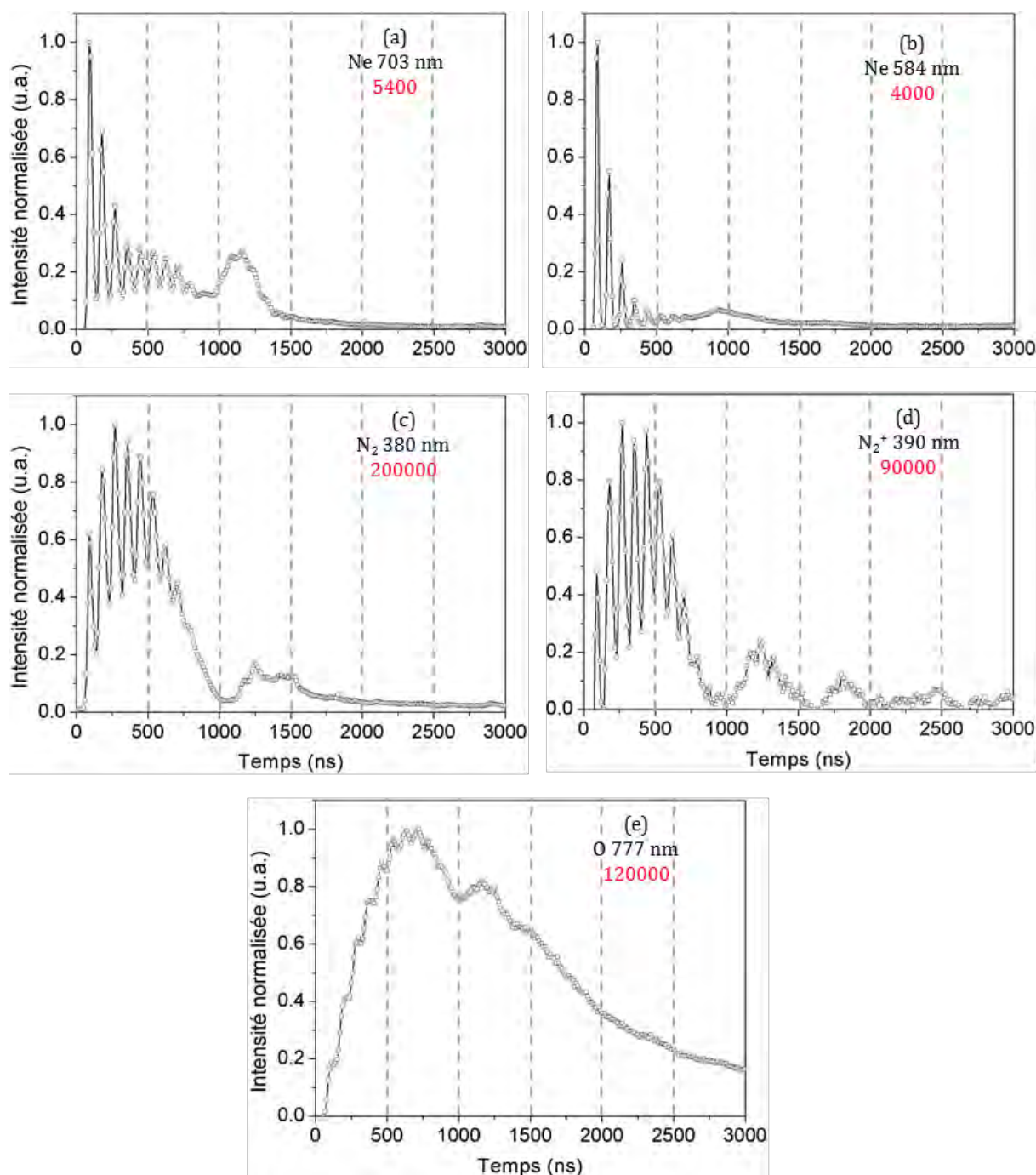


Figure 4-31 : intensités lumineuses de Ne à 703 nm (a) et 584 nm (b), N₂ à 380 nm (c), N₂⁺ à 390 nm (d) et O à 777 nm (e) en fonction du temps, pour l'alternance positive à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹. Les intensités sont normalisées par rapport au maximum de chaque espèce. Les valeurs en rouge indiquent l'accumulation utilisée avec chaque filtre.

Le profil de l'oxygène apparaît moins influencé par les variations du signal de tension que les autres. Les oscillations observées sont moins marquées que sur les autres profils. La décroissance de son émission est également plus lente. Après 3000 ns, l'intensité lumineuse de l'oxygène dans le canal représente encore 16 % de sa valeur maximale. Comme lors de l'alternance positive, il est probable que l'oxygène observé en fin de

décharge est majoritairement dû à des collisions avec des électrons de faibles énergies présents dans le canal (attachement dissociatif).

Notons que contrairement au streamer positif, toutes les émissions sont détectées dès la sortie du streamer négatif dans l'air, à 60 ns.

II-3-2-3 Evolution spatio-temporelle des espèces sur les premiers instants de la propagation

Nous nous sommes ensuite intéressés à la répartition de ces espèces lors des premiers instants de la propagation du streamer négatif. Les résultats zoomés sur les 14 millimètres après la sortie de la source sont montrés sur la Figure 4-32. Afin de faire abstraction des oscillations de l'intensité, pour chaque série les images choisies correspondent aux pics d'émission lumineuse. L'extrémité du canal atteint le bord de la zone observée après 600 ns à 650 ns selon l'espèce. Les résultats obtenus sans filtre ont été ajoutés à titre comparatif.

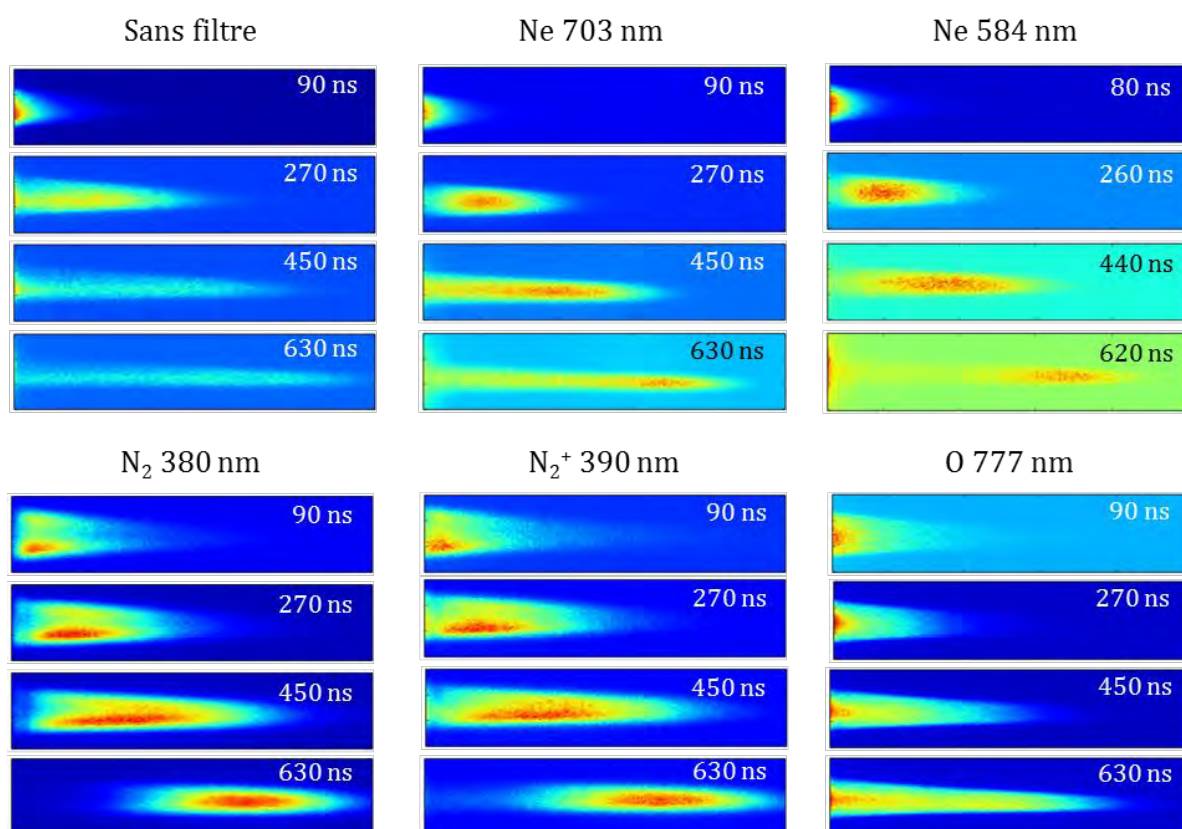


Figure 4-32 : images des émissions lumineuses sans filtre et avec filtre pour : Ne à 703 et 584 nm, N₂ à 380 nm, N₂⁺ à 390 nm et O à 777 nm, à différents instants de la propagation du streamer négatif généré à 1400 V avec un débit de 2,3 L.min⁻¹. Le temps d'exposition est de 10 ns. L'intensité est normalisée pour chaque image.

Selon l'espèce observée, son émission n'est pas répartie de la même façon dans le streamer négatif. Les émissions du néon sont réparties tout le long du canal avec une

intensité maximale située entre le milieu et son extrémité, cependant la différence d'intensité reste faible entre ce maximum et le reste du canal.

L'oxygène apparaît également dans tout le canal et ce tout du long de sa propagation. A l'inverse des autres espèces, son intensité maximale n'est pas située vers la tête du streamer mais semble répartie de façon uniforme sur toute sa longueur. La répartition de l'oxygène dans tout le canal ainsi que son évolution indépendante des oscillations du signal de tension (visible sur la Figure 4-31) suggèrent que son mécanisme de peuplement est lié à des espèces déjà existantes dans le canal. Comme vu précédemment sa présence, qui perdure au-delà des autres espèces, suggère que, comme pour la décharge positive, l'oxygène observé provient de collisions avec des électrons de faible énergie situés dans le canal conducteur.

Les images obtenues pour N_2 et N_2^+ présentent des distributions spatio-temporelles quasi-identiques dans la région observée. Au début de la propagation les intensités maximales semblent localisées sur les bords extérieurs du canal, celles-ci sont surtout visibles sur le bord inférieur (images à 270 ns et 450 ns).

Ces résultats sont en accord avec la forme annulaire prévue par Naidis par simulation pour un streamer négatif se propageant dans un jet d'hélium dans l'air [13]. Lors de la propagation du streamer, ces intensités maximales situées sur les bords du canal se rejoignent, l'émission devient alors maximale au centre et à l'avant du canal (image à 630 ns). La majeure partie de l'émission provient alors de la partie avant du streamer. Le canal situé à l'arrière n'est pratiquement plus visible. Contrairement à l'alternance positive, le front alors observé présente une forme oblongue répartie sur quelques millimètres.

II-3-2-4 Vue de face

Nous avons observé la propagation du streamer négatif vue de face en fonction des longueurs d'onde du néon et de l'azote moléculaire. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer et sont présentées sur la Figure 4-33. Les images obtenues sans filtre ont été ajoutées à titre comparatif.

En accord avec les résultats observés précédemment, l'amorce de la décharge dans l'air est évaluée à $t = 70$ ns. Cependant, pour s'assurer de bien observer la propagation dans l'air, les premières images présentées correspondent à $t = 150$ ns.

Les émissions du néon suivent des évolutions similaires. Leurs émissions adoptent la forme d'un disque ou d'un anneau entre 210 ns et 550 ns (images à 450 ns). L'émission est concentrée sur la droite du motif. Il est difficile d'estimer s'il s'agit plus d'un disque ou d'un anneau, l'émission restant assez diffuse.

Au-delà de 550 ns, l'intensité du côté droit augmente et le premier motif change (images à 750 ns). L'émission adopte alors la forme d'un disque de faible diamètre qui s'estompe progressivement (images à 1050 ns et 1350 ns). Il est à noter que sur l'image à 1050 ns,

l'émission à 584 nm présente une émission élevée de forme annulaire qui semble se trouver dans le plan de la source.

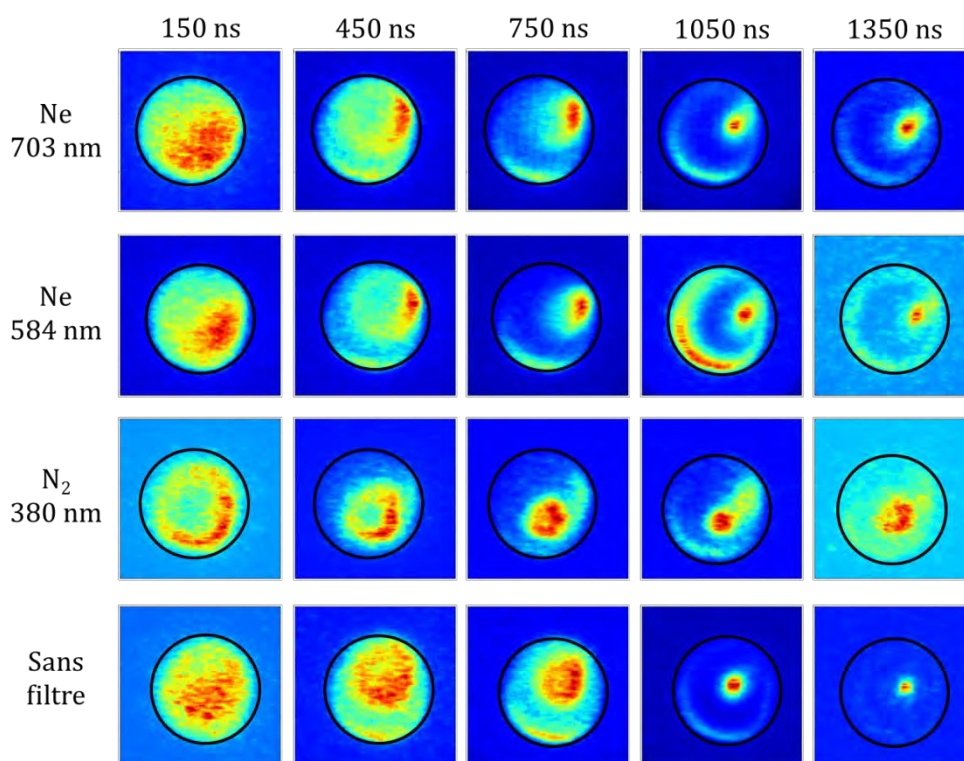


Figure 4-33 : images de la décharge vue de face pour les émissions de Ne à 703 nm et 584 nm, et N₂ à 380 nm ainsi que celles obtenues sans filtre. Les images sont prises à différents instants de la propagation du streamer négatif ; pour une tension de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

Les émissions de l'azote moléculaire présentent, quant à elles, une forme annulaire durant pratiquement toute la propagation du canal. Cette forme est observée dès la sortie de la source. Son diamètre diminue au cours de la propagation (images à 150 ns, 450 ns et 750 ns) et à près de 900 ns l'anneau se referme, l'émission adopte la forme d'un disque de faible diamètre (image 1050 ns).

II-4 SPECTRE DE MASSE DE LA DECHARGE DANS L'AIR

Comme pour l'hélium, les ions créés dans l'air par la plume de néon ont été étudiés à l'aide du spectromètre de masse. Le spectromètre a été placé face à la source, comme décrit dans le chapitre 2. La Figure 4-34 présente les spectres obtenus pour chacun des modes, positif et négatif, permettant respectivement d'observer les ions positifs et négatifs.

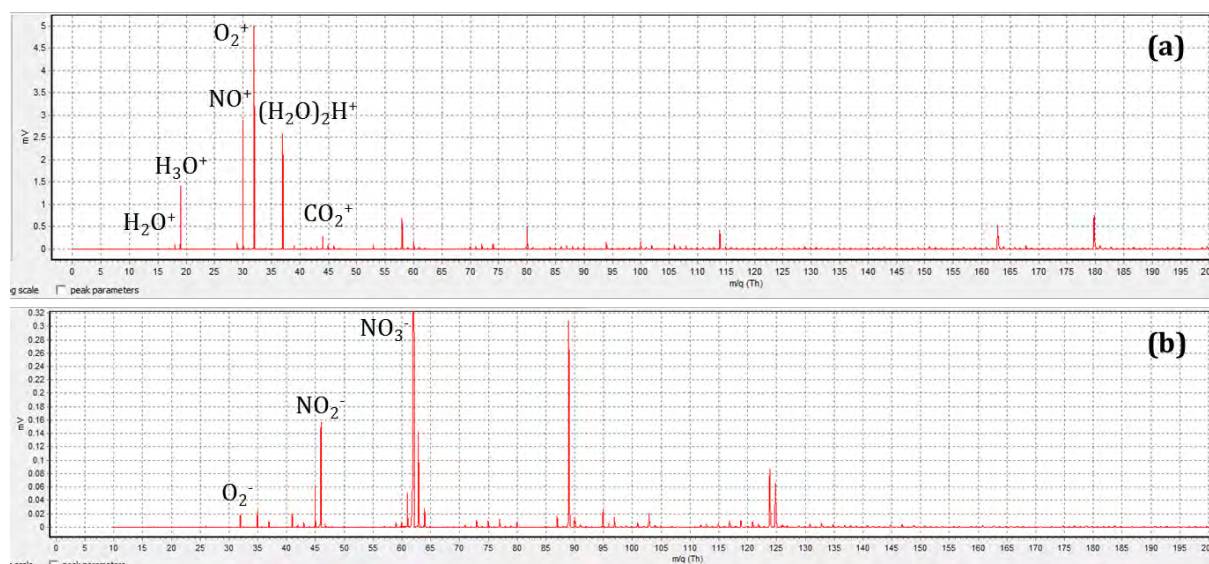


Figure 4-34 : spectres de masse du plasma dans l'air pour les modes positif (a) et négatif (b) ; la tension appliquée est de 1400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

Pour chaque mode, nous avons identifié différents ions. Sur le spectre positif (Figure 4-34 (a)), nous avons observé la présence des clusters d'eau H₃O⁺ et (H₂O)₂H⁺ (respectivement $m/z = 19$ et $m/z = 37$), de l'ion nitrosonium NO⁺ ($m/z = 30$) et de l'ion moléculaire d'oxygène ($m/z = 32$) et dans une moindre mesure des ions d'eau et de dioxyde de carbone (respectivement $m/z = 18$ et $m/z = 44$).

D'autre part, comme pour l'hélium, l'ion N₂⁺ n'est pas détecté sur les spectres de masse bien que sa présence dans la plume ait été confirmée par spectroscopie optique. Cette absence s'explique par le fait que la distance entre la source et le TOF-MS est de plusieurs centimètres et l'ion N₂⁺ peut être quenché par différentes espèces de l'air. Il dispose d'une énergie suffisante ($E \geq 15,6$ eV) pour ioniser par transfert de charge des molécules ambiantes telles que CO₂ ($E_i = 13,8$ eV), NO ($E_i = 9,3$ eV), O₂ ($E_i = 12,1$ eV), H₂O ($E_i = 12,6$ eV).

Par ailleurs, nous observons la présence de clusters d'eau protonés. Ces espèces ont été identifiées par différents auteurs comme primordiales dans les sources d'ionisation chimique à pression atmosphérique, APCI [19]–[21]. Elles participent à l'ionisation des composés organiques par transfert de proton (ou de molécule d'eau dans le cas de clusters d'ordres supérieurs ou égaux à 3).

Le spectre représenté Figure 4-34 (b) révèle la présence de différents ions négatifs. Le spectre est largement dominé par le pic de l'ion nitrate NO₃⁻ de rapport $m/z = 62$. Par conséquent l'échelle a été modifiée afin de permettre l'observation d'autres pics de moindre intensité. Les ions superoxyde O₂⁻ ($m/z = 32$), et l'ion nitrite NO₂⁻ ($m/z = 46$) sont ainsi clairement identifiables.

III – CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'étude s'est concentrée sur le jet de plasma obtenu avec le néon comme gaz de décharge.

La première partie a permis d'aborder la caractérisation du jet. La longueur de la plume a été étudiée pour différentes conditions de débits et de tensions à l'aide d'un appareil photo. Il est apparu que la plume de néon, comme celle de l'hélium, est un phénomène de nature électrique. Sa longueur augmente avec la tension appliquée. Les conditions imposées par l'hydrodynamique du mélange néon-air sont également primordiales puisque c'est dans les conditions imposées par ce canal formé par le mélange que le plasma se propage.

Ensuite, grâce à la caméra ICCD, les deux décharges se produisant lors de chacune des alternances de la tension ont été étudiées de façon indépendante. Il est apparu, à l'instar de l'hélium, que la décharge positive se propage de façon similaire à un streamer positif et la décharge négative comme un streamer négatif. Lors de l'alternance positive, il est apparu que le front d'ionisation du streamer positif change de forme lors de sa propagation, phénomène qui n'avait pas été observé avec l'hélium.

Il est également apparu que les variations du signal de tension influencent l'intensité du streamer lors de sa propagation mais ne semblent pas influencer sa vitesse. Nous avons également étudié l'influence de la tension et du débit sur la propagation du streamer positif. Pour l'alternance négative la propagation du streamer négatif a été faite pour un couple débit-tension unique. Contrairement au positif, pour le streamer négatif, les résultats ont montré la répercussion des variations du signal de tension sur les profils d'intensité et de vitesse. Pour compléter l'étude de la plume sur la période entière, des images enregistrées entre les deux décharges ont été observées. Il est apparu qu'un canal ionisé reste présent au cours de la période. Il ne disparaît pas d'une alternance à l'autre ce qui suggère que les streamers se propagent dans un milieu pré-ionisé.

Dans un second temps, nous nous sommes consacrés à l'étude des espèces excitées et ionisées présentes dans la plume. Un spectromètre optique a d'abord été utilisé afin d'identifier les espèces radiatives puis, pour suivre les distributions spatiales de ces espèces le long du jet pour différentes conditions de débit et de tension. Il est apparu que l'augmentation de la tension permet majoritairement d'augmenter l'intensité des espèces, et donc les quantités produites. L'augmentation du débit, tant que l'écoulement reste laminaire, permet d'élargir les zones de répartition des espèces.

Afin de compléter l'étude de l'évolution des espèces dans la plume, la caméra ICCD a été utilisée munie de filtres afin de suivre l'évolution spatio-temporelle des émissions lumineuses du néon, la molécule d'azote, l'ion d'azote et l'oxygène indépendamment pour chacune des deux alternances. Certains des mécanismes intervenant dans la production de ces espèces ont pu être identifiés.

Chapitre 4 : Résultats - Néon

Enfin, nous avons utilisé le spectromètre de masse comme outil de diagnostic afin d'identifier les ions créés dans l'air par la plume.

Le néon s'est révélé être un gaz prometteur, et ce, bien que l'énergie de ses métastables soit inférieure à celle des métastables de l'hélium. Les mêmes espèces radiatives que celles observées avec l'hélium ont été identifiées avec le néon comme gaz de décharge par spectroscopie optique. De plus, les spectres de masse ont révélé la présence des mêmes ions créés dans l'air. L'importance de ces résultats réside particulièrement en l'observation de clusters d'eau qui sont reconnus comme jouant un rôle majeur dans les processus d'ionisation des sources APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization).

REFERENCES :

- [1] E. Robert, E. Barbosa, S. Dozias, M. Vandamme, C. Cachoncinlle, R. Viladrosa, and J. M. Pouvesle, "Experimental Study of a Compact Nanosecond Plasma Gun," *Plasma Process. Polym.*, p. NA-NA, Nov. 2009.
- [2] X. Lei and Z. Fang, "DBD Plasma Jet in Atmospheric Pressure Neon," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 11, pp. 2288–2289, Nov. 2011.
- [3] Q. Li, J.-T. Li, W.-C. Zhu, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "Effects of gas flow rate on the length of atmospheric pressure nonequilibrium plasma jets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, p. 141502, 2009.
- [4] R. Xiong, Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, P. Vanraes, and C. Leys, "Influence of helium mole fraction distribution on the properties of cold atmospheric pressure helium plasma jets," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 3, p. 033305, 2012.
- [5] J.-P. Boeuf, L. L. Yang, and L. C. Pitchford, "Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 1, p. 015201, Jan. 2013.
- [6] N. Jomaa, "Modélisations multi-physiques avec validations expérimentales des jets de plasmas froids d'hélium à la pression atmosphérique," Thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.
- [7] A. Luque, V. Ratushnaya, and U. Ebert, "Positive and negative streamers in ambient air: modelling evolution and velocities," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 23, p. 234005, Dec. 2008.
- [8] X. Lu and M. Laroussi, "Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, p. 063302, 2006.
- [9] D. Breden, K. Miki, and L. L. Raja, "Self-consistent two-dimensional modeling of cold atmospheric-pressure plasma jets/bullets," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034011, Jun. 2012.
- [10] E. Karakas and M. Laroussi, "Experimental studies on the plasma bullet propagation and its inhibition," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 6, p. 063305, 2010.
- [11] G. V. Naidis, "Modeling of helium plasma jets emerged into ambient air: Influence of applied voltage, jet radius, and helium flow velocity on plasma jet characteristics," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 103304, 2012.
- [12] C. Jiang, M. T. Chen, and M. A. Gundersen, "Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 23, p. 232002, Dec. 2009.
- [13] G. V. Naidis, "Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 14, p. 141501, 2011.
- [14] S. B. Olenici-Craciunescu, A. Michels, C. Meyer, R. Heming, S. Tombrink, W. Vautz, and J. Franzke, "Characterization of a capillary dielectric barrier plasma jet for use as a soft ionization source by optical emission and ion mobility spectrometry," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 11–12, pp. 1253–1258, Nov. 2009.
- [15] Z. Navrátil, R. Brandenburg, D. Trunec, A. Brablec, P. St'ahel, H.-E. Wagner, and Z. Kopecký, "Comparative study of diffuse barrier discharges in neon and helium," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, no. 1, pp. 8–17, Feb. 2006.
- [16] D. Riès, "Etude d'une décharge hors équilibre à pression atmosphérique pour des applications biomédicales," Thèse, Université d'Orléans, 2014.

- [17] K. Martus, N. Masoud, and K. Becker, "Collisional and radiative processes in high-pressure Ne/N₂ discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. S84–S90, May 2006.
- [18] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, and G. M. Hieftje, "Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 3675–3686, May 2011.
- [19] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzol, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 2646–2653, Apr. 2008.
- [20] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, and H. Nakai, "Reactions of protonated water clusters H⁺(H₂O)_n (n=1–6) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 69–73, Aug. 2003.
- [21] J. Orejas, K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, J. Pisonero, A. Sanz-Medel, and G. M. Hieftje, "Effect of internal and external conditions on ionization processes in the FAPA ambient desorption/ionization source," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 29, pp. 7511–7521, Nov. 2014.

CHAPITRE 5 : COUPLAGE ENTRE LA SOURCE ET LE TOF-MS : APPLICATION POUR LA CHIMIE ANALYTIQUE

Dans les chapitres précédents, l'étude de notre source plasma à pression atmosphérique a été menée pour deux gaz de décharge (hélium et néon) et pour différentes conditions de débits et de tensions. Nous avons vu que le plasma interagissait avec son environnement permettant ainsi la production d'espèces excitées et ionisées issues des espèces de l'air ambiant et du gaz de décharge utilisé.

Le spectromètre de masse à temps de vol employé dans nos expériences dispose dans sa version commercialisée d'une source d'ionisation au polonium. Rappelons que l'objectif final de cette thèse consiste à coupler le spectromètre de masse avec notre source afin d'évaluer l'efficacité de celle-ci comme source d'ionisation alternative à la source radioactive. Dans notre dispositif, la source polonium a donc été retirée. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats préliminaires du couplage de notre source avec notre spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) équipé d'une interface pour un fonctionnement à pression atmosphérique (Figure 5-1).



Figure 5-1 : spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une interface pour fonctionner à pression atmosphérique (TOFWERK - <http://www.tofwerk.com/api/>).

Pour chaque gaz nous avons choisi un couple tension-débit, 2000 V et 2,3 L.min⁻¹ pour l'hélium et 1400 V et 2,3 L.min⁻¹ pour le néon. Dans un premier temps nous étudierons

l'influence de la distance entre la sortie de la source et l'entrée du TOF-MS sur la quantité d'ions détectés pour chacun de ces deux gaz. Dans un second temps, nous discuterons de la capacité de la source à ioniser des échantillons volatils. Enfin, nous présenterons le dispositif mis en place afin de mener une première étude quantitative sur un échantillon volatil.

I – L'INFLUENCE DE LA DISTANCE SUR LE COUPLAGE

Dans les chapitres précédents, nous avons identifié différents ions, positifs et négatifs, créés par le plasma dans l'air. Dans cette partie, la source est toujours placée face au spectromètre de masse, comme décrit dans le chapitre 2. Nous faisons varier la distance entre la sortie de la source et l'entrée du TOF-MS afin d'étudier son influence sur le nombre d'ions par extraction obtenus pour les espèces identifiées. Le spectromètre enregistre des spectres à une fréquence de 40 kHz et indique ensuite les valeurs moyennées. Nous avons enregistré des spectres sur 100 s et nous avons moyenné le nombre d'ions détectés pour chacune des espèces sélectionnées.

I-1 LE CAS DE L'HELIUM

Pour l'hélium, l'influence de la distance sur le nombre d'ions détectés a été réalisée pour le mode positif. Les résultats obtenus pour les ions positifs sont présentés sur la Figure 5-2. A la position 0 (distance nulle), l'extrémité de la source se trouve à l'entrée de l'IMR (chambre d'entrée) du spectromètre. Nous augmentons ensuite la distance en nous éloignant jusqu'à ce que le bout du diélectrique se trouve à 60 mm de l'entrée de l'IMR.

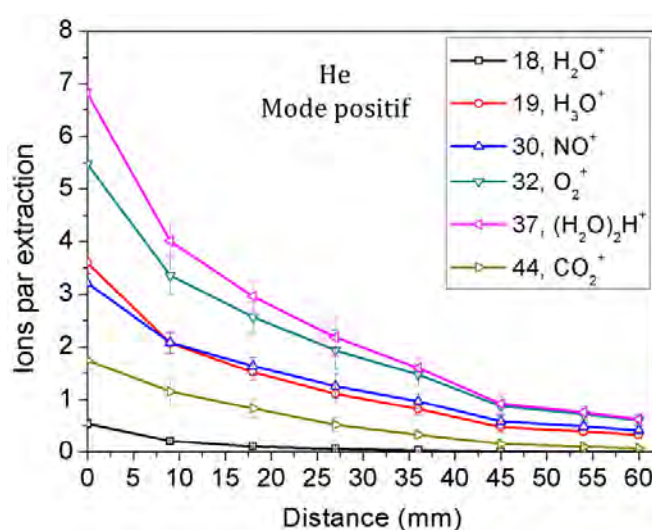


Figure 5-2 : nombre d'ions par extraction en fonction de la distance entre la source et le TOF-MS pour différents ions détectés en mode positif ; avec l'hélium comme gaz de décharge pour une tension de 2000 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

Le nombre d'ions par extraction détectés diminue lorsque la distance augmente. Après 18 mm, les quantités des ions suivis ont toutes diminué d'au moins 50 %. Entre 45 mm et 60 mm le nombre d'ions détectés évolue peu et la distance est telle que la détection devient délicate. A la position 0, la plume se trouve entièrement dans l'IMR, elle est « protégée » par les parois de la chambre et l'interface (notamment le pompage) favorise l'accès des ions à l'intérieur du TOF-MS. Lorsque la distance augmente, la plume sort de l'IMR et se trouve davantage exposée aux conditions ambiantes. Les processus de pertes augmentent et les chances pour les ions de parvenir à l'intérieur du spectromètre et d'être détectés diminuent. Notons qu'à 60 mm, alors que le bout de la plume de plasma est distant d'environ 30 mm de l'entrée de l'IMR, nous détectons encore quelques ions positifs créés dans l'air.

Pour l'hélium, l'influence de la distance sur le nombre d'ions détectés pour le mode négatif n'a pas pu être caractérisée. Ceci est lié à un problème de rayonnement de notre alimentation qui a perturbé le fonctionnement du spectromètre de masse, notamment du système d'acquisition des spectres. Ces problèmes ont été récurrents dans le cadre des expériences menées avec l'hélium qui nécessite une tension de claquage plus élevée que le néon. C'est également pour cette raison que, dans cette partie, les mesures avec l'hélium ont été effectuées à 2000 V et non 2400 V comme dans le reste des expériences.

I-2 LE CAS DU NEON

Pour le néon, nous avons étudié l'influence de la distance pour les deux modes d'utilisation du spectromètre de masse. La Figure 5-3 présente le nombre d'ions par extraction obtenu pour les ions positifs (à gauche) et négatifs (à droite) en fonction de la distance entre l'entrée de l'IMR et la sortie de la source.

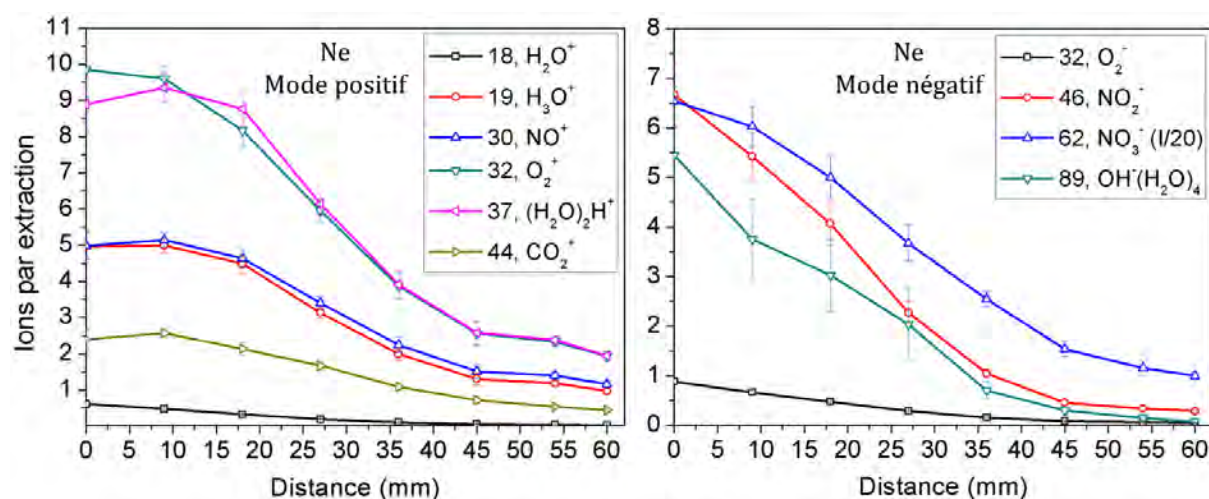


Figure 5-3 : nombre d'ions par extraction en fonction de la distance pour différents ions détectés par le spectromètre de masse en mode positif (à gauche) et négatif (à droite) ; avec le néon comme gaz de décharge, pour une tension de 1400 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹. La valeur du pic de NO_3^- a été divisée par 20.

Dans un premier temps, nous observons que dans le mode positif les quantités d'ions détectés sont du même ordre de grandeur que celles observées avec l'hélium. Le néon apparaît même un peu plus efficace à ioniser les espèces de l'air que l'hélium dans nos conditions.

D'autre part, nous observons, dans les deux modes, que le nombre d'ions détectés décroît lorsque la distance augmente. Cependant, cette diminution diffère selon les deux modes d'utilisation et en fonction des différentes espèces. Dans le mode positif, hormis le pic d' H_2O^+ ($m/z = 18$) qui est faible et diminue de façon linéaire jusqu'à 45 mm, les autres pics évoluent peu entre 0 et 18 mm. Certains augmentent même légèrement à 9 mm, comme H_3O^+ , NO^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ et CO_2^+ . La diminution s'accroît ensuite à partir de 18 mm. Entre 27 mm et 36 mm tous les ions voient leurs nombres divisés par deux, puis de 45 mm à 60 mm la décroissance s'atténue. Dans le mode négatif, les quantités d'ions détectés diminuent quasi-linéairement avec la distance jusqu'à 45 mm.

A l'instar de l'hélium, cette décroissance liée à la distance s'explique par l'augmentation des processus de pertes pouvant se produire avant que les ions atteignent l'intérieur du spectromètre. De plus, ici encore, nous notons qu'à 60 mm, soit près de 40 mm séparant le bout de la plume obtenue avec le néon de l'entrée de l'IMR, quelques ions créés par le plasma dans l'air sont encore détectés par le TOF-MS que ce soit dans le mode positif ou négatif.

Quel que soit le gaz utilisé pour initier la décharge, la distance séparant la source du spectromètre de masse à temps de vol joue un rôle majeur dans la détection. Nous avons bien entendu tenu compte de ce travail pour le choix de la distance lors des tests analytiques. Ces résultats ont également démontré que le néon était un bon candidat pour l'ionisation, dans des quantités au moins équivalentes à celles obtenues avec l'hélium.

II – LES PREMIERS TESTS

Afin d'évaluer la capacité de la source à ioniser des échantillons, nous avons effectué une première série de tests avec des analytes volatils, plus faciles à ioniser car déjà en phase gazeuse. Les échantillons étudiés sont tous des solvants. Il s'agit de l'éthanol, l'acétone, le diéther, le toluène et le chloroforme (trichlorométhane). Ce sont des molécules simples dont la masse moléculaire n'excède pas 118 Da (chloroforme, masse mono-isotopique). Les différents échantillons ont été testés dans les modes positif et négatif. Le dispositif employé a été décrit dans le chapitre 2. Il consiste à placer les échantillons dans une coupelle située sous la plume plasma afin que les éléments volatils atteignent directement le plasma. La distance séparant la source du TOF-MS est de 18 mm.

II – 1 LE CAS DE L'HELIUM

La Figure 5-4 présente les spectres de masse enregistrés dans le mode positif pour les différents échantillons testés ainsi que celui obtenu dans l'air seul. Les pics d'intérêt ont

été indiqués, la notation M se réfère à la molécule de l'analyte observé. Nous rappelons que les ions observés dans l'air sans échantillon pour le mode positif sont : H_2O^+ , H_3O^+ , NO^+ , O_2^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ et CO_2^+ .

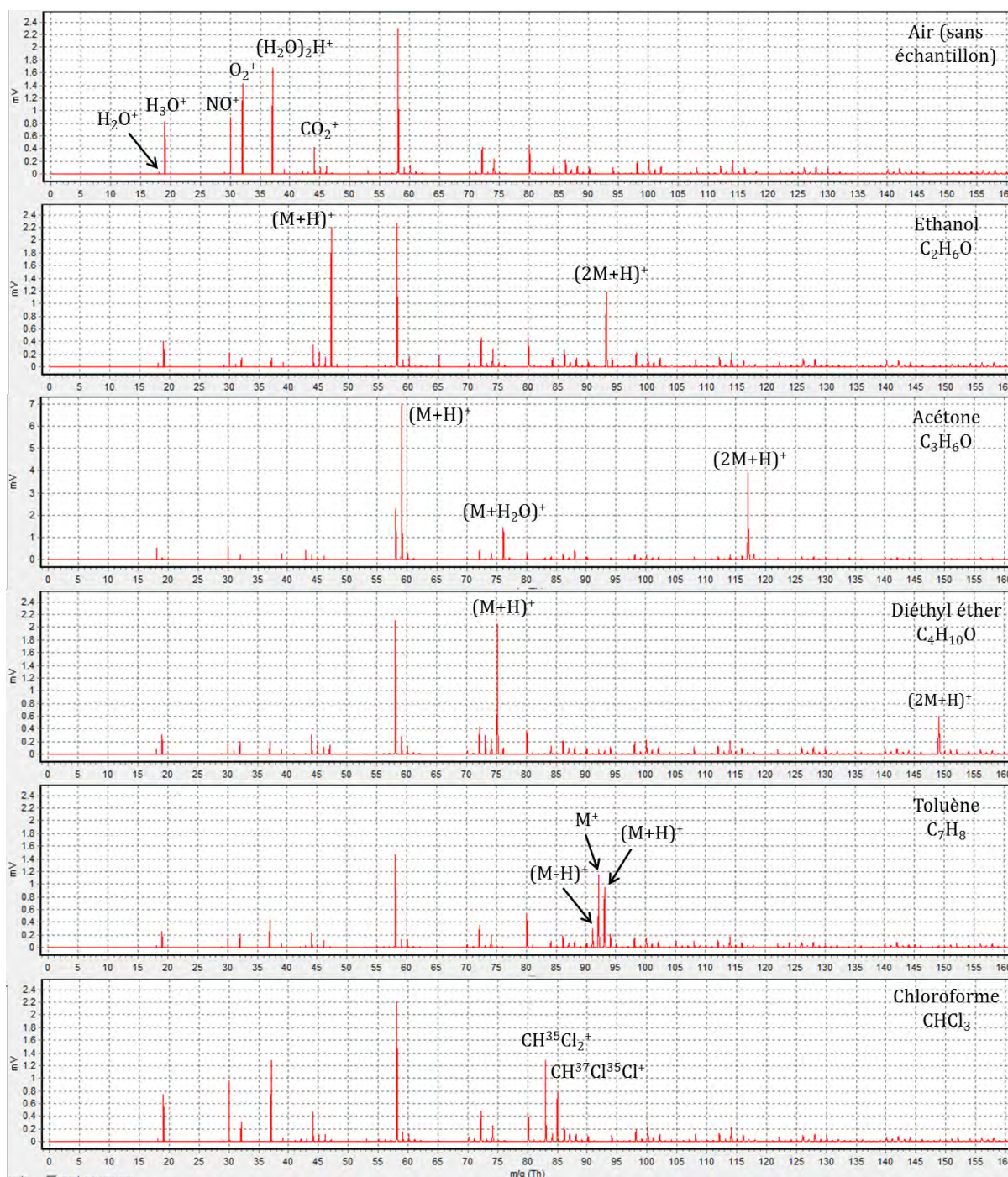


Figure 5-4 : spectres de masse obtenus dans l'air, avec et sans échantillon, en mode positif. Le gaz de décharge est l'hélium ; tension appliquée de 2000 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

Le Tableau 5-1 résume les résultats obtenus. Pour chacun des échantillons, sa formule chimique, sa masse moléculaire, les pics observés et son affinité protonique sont indiqués.

Echantillons	Formule	Masse (Da)	Pics observés	m/z (Th)	AP (kJ.mol ⁻¹)
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	(M+H) ⁺ ; (2M+H) ⁺	47 ; 93	776 [1]
Acétone	C ₃ H ₆ O	58	(M+H) ⁺ ; (M+H ₂ O) ⁺ ; (2M+H) ⁺	59 ; 76 ; 117	812 [1]
Diéthyl éther	C ₄ H ₁₀ O	74	(M+H) ⁺ ; (2M+H) ⁺	75 ; 149	838 [2]
Toluène	C ₇ H ₈	92	(M-H) ⁺ ; M ⁺ ; (M+H) ⁺	91 ; 92 ; 93	794 [3]
Choroforme	CHCl ₃	118*	CH ³⁵ Cl ₂ ⁺ ; CH ³⁷ Cl ³⁵ Cl ⁺	83 ; 85	660 [4]
Eau	H ₂ O				694 [4]
Cluster d'eau	(H ₂ O) ₂				831 [4]

Tableau 5-1 : résumé des résultats des différents échantillons pour le mode positif. (*) correspond à la masse moléculaire mono-isotopique. (AP) correspond à l'affinité protonique. Les affinités protoniques de l'eau et du cluster d'ordre 2 ont également été ajoutées.

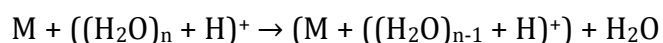
Les résultats rendent compte de deux comportements différents : les molécules qui n'ont pas subi de fragmentation et une molécule qui a subi une fragmentation (chloroforme).

Les molécules non fragmentées sont celles de l'éthanol, l'acétone, le diéthyl éther et le toluène. Pour ces espèces, nous observons un pic à (M+H)⁺ correspondant à l'ion moléculaire protoné. L'éthanol, l'acétone et le diéthyl éther présentent également un pic à (2M+H)⁺ représentant leurs dimères protonés respectifs.

Dans le cas de l'acétone, il apparaît aussi un pic pour (M+H₂O)⁺, indiquant le transfert d'une molécule d'eau à la molécule d'acétone. Le toluène diffère des autres espèces puisque, outre le pic de l'ion protoné, les autres pics observés sont M⁺ et (M-H)⁺.

Pour tous ces échantillons, l'apparition de ces pics se produit simultanément avec la diminution des pics des ions de l'air : NO⁺ (m/z = 30), O₂⁺ (m/z = 32), H₃O⁺ (m/z = 19) et (H₂O)₂H⁺ (m/z = 37). Cela suggère une corrélation entre ces deux phénomènes.

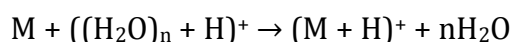
La diminution des pics relatifs aux clusters d'eau est particulièrement intéressante. En effet, de nombreux auteurs évoquent les processus impliquant les clusters d'eau comme un mécanisme majeur de l'ionisation des sources APCI (ionisation chimique à pression atmosphérique) [1], [4]–[8]. Nicol et al. définissent cette réaction comme le transfert d'une molécule d'eau suivant la réaction [8] :



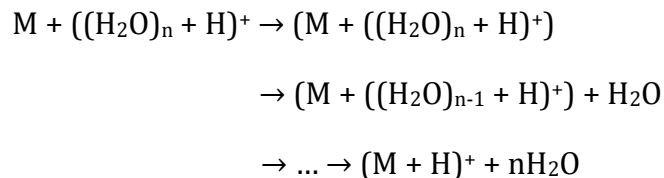
Cependant Kawai et al définissent que pour les ordres $n = 1$ et $n = 2$, le produit de réaction ne comporte aucune molécule d'eau [7]. Le produit (M + H)⁺ est alors obtenu suivant deux types de réaction :

Chapitre 5 : Couplage entre la source et le TOF-MS

Directement :



Et indirectement :



Un paramètre important est alors l'affinité protonique, plus elle sera élevée plus l'analyte capturera efficacement un proton. Les affinités protoniques des différents échantillons sont indiquées dans le Tableau 5-1 ainsi que celles relatives à la molécule d'eau et au cluster d'eau d'ordre 2, $(H_2O)_2$. Il apparaît que toutes les espèces pour lesquelles nous observons des ions protonés présentent une affinité protonique plus élevée que les agrégats d'eau. Le mécanisme de protonation des molécules d'analytes par les clusters d'eau apparaît comme un mécanisme important de l'ionisation de certaines molécules avec notre dispositif.

D'autre part, l'ion $C_7H_8^+$ observé pour le toluène à $m/z = 92$, provient probablement d'une réaction différente. Il peut s'agir d'un transfert de charge avec les ions de l'air présents, NO^+ ($E_i = 9,3$ eV), O_2^+ ($E_i = 12,1$ eV), H_2O^+ ($E_i = 12,6$ eV), CO_2^+ ($E_i = 13,8$ eV). Ils disposent tous d'un potentiel d'ionisation suffisamment élevé pour capter un électron du toluène ($E_i = 8,8$ eV). Pour toutes ces espèces, nous observons une diminution de leurs pics respectifs lorsque le toluène est analysé avec notre source. Il peut également s'agir d'un processus de transfert de charge à partir de N_2^+ ($E_i = 15,6$ eV) ou d'ionisation Penning par les métastables d'hélium ($E = 19,6$ eV), bien que ceux-ci ne soient pas visibles sur les résultats du spectromètre. Les processus d'ionisation chimique proposés sont en accord avec ceux de la littérature [9]–[11].

Dans le cas du chloroforme, nous n'observons pas d'ions protonés, mais deux pics à $m/z = 83$ et $m/z = 85$. Ces pics correspondent au dichlorométhane ($CHCl_2$), c'est-à-dire à une molécule de chloroforme (trichlorométhane) qui a perdu un atome de chlore. La molécule d'origine a été fragmentée. La présence de deux pics distincts provient des isotopes du chlore ^{35}Cl et ^{37}Cl représentant respectivement 76 % et 24 % du chlore présent sur Terre. De plus, contrairement aux autres échantillons, les pics relatifs aux agrégats d'eau ne diminuent pas lorsque l'analyte est ajouté. Ceci est en accord avec son affinité protonique plus basse que celles des molécules d'eau (Tableau 5-1). Le chloroforme ne peut pas capter efficacement des protons des clusters d'eau. D'autre part, avec l'augmentation des pics $m/z = 83$ et $m/z = 85$, nous observons la diminution du pic de O_2^+ , ce qui suggère que les mécanismes de création des ions de dichlorométhane sont liés à la disparition de O_2^+ peut être par transfert de charge une fois la molécule de chloroforme dissociée. Le potentiel d'ionisation de $CHCl_2$ est de 11,3 eV contre 12,1 eV pour O_2^+ .

Chapitre 5 : Couplage entre la source et le TOF-MS

Par ailleurs le chlore dissocié de la molécule de chloroforme est observé dans le mode négatif avec l'apparition de deux pics : $m/z = 35$ et $m/z = 37$, correspondant respectivement à $^{35}\text{Cl}^-$ et $^{37}\text{Cl}^-$. Ces pics sont visibles sur la Figure 5-5.

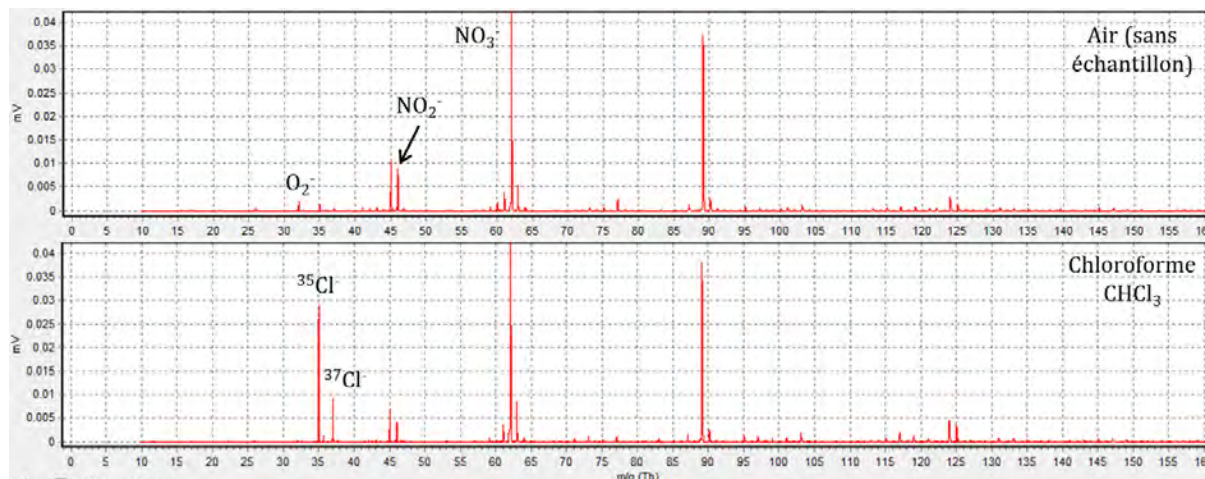


Figure 5-5 : spectres de masse obtenus dans l'air, avec et sans échantillon de chloroforme, en mode négatif. Le gaz de décharge est l'hélium ; tension appliquée de 2000 V et un débit de 2,3 L.min⁻¹.

Sur les spectres obtenus, dans le mode négatif pour les échantillons d'éthanol, d'acétone, de diéthyl éther et de toluène, nous n'observons pas l'apparition de nouveaux pics. Les pics existants augmentent ou diminuent en fonction de l'échantillon à analyser, cependant ces résultats ne sont pas concluants.

II – 2 LE CAS DU NEON

Nous avons reproduit les mêmes tests avec la source fonctionnant en présence de néon. Pour ces échantillons, des spectres similaires à ceux obtenus avec l'hélium ont été observés. Ils sont représentés sur la Figure 5-6 en mode positif et sur la Figure 5-7 en mode négatif. Le Tableau 5-2 résume les pics observés.

Echantillons	Formule	Masse (Da)	Pics observés	m/z (Th)
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	$(\text{M}+\text{H})^+$; $(2\text{M}+\text{H})^+$	47 ; 93
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58	$(\text{M}+\text{H})^+$; $(\text{M}+\text{H}_2\text{O})^+$; $(2\text{M}+\text{H})^+$	59 ; 76 ; 117
Diéthyl éther	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74	$(\text{M}+\text{H})^+$; $(2\text{M}+\text{H})^+$	75 ; 149
Toluène	C_7H_8	92	$(\text{M}-\text{H})^+$; M^+ ; $(\text{M}+\text{H})^+$	91 ; 92 ; 93
Choroforme	CHCl_3	118*	$\text{CH}^{35}\text{Cl}_2^+$; $\text{CH}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+$	83 ; 85

Tableau 5-2 : résumé des résultats des différents échantillons pour le mode positif. (*) correspond à la masse moléculaire mono-isotopique.

Chapitre 5 : Couplage entre la source et le TOF-MS

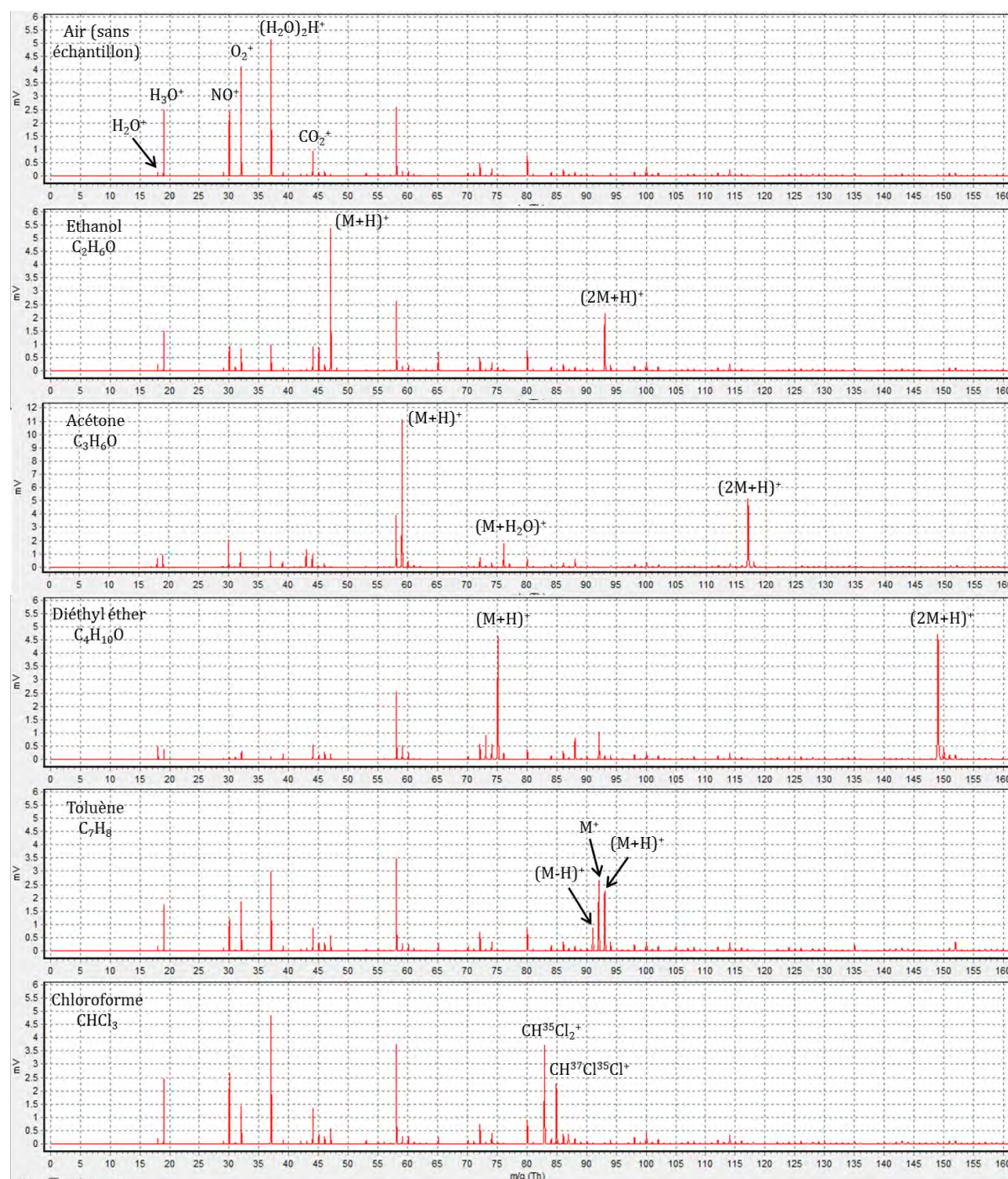


Figure 5-6 : spectres de masse obtenus dans l'air, avec et sans échantillon, en mode positif. Le gaz de décharge est le néon, la tension appliquée de 1400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

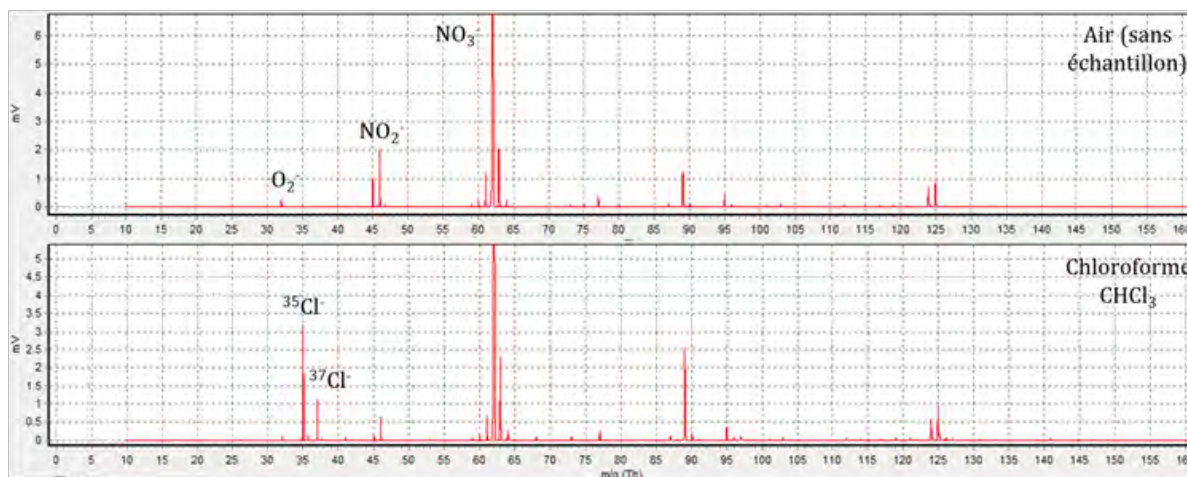


Figure 5-7 : spectres de masse obtenus dans l'air, avec et sans échantillon de chloroforme, en mode négatif. Le gaz de décharge est le néon, la tension appliquée de 1400 V et le débit de 2,3 L.min⁻¹.

Nous observons exactement les mêmes pics qu'avec l'hélium. De plus, ces pics s'accompagnent des mêmes variations des pics de l'air que dans le cas de l'hélium. Lors de l'augmentation des pics d'éthanol, d'acétone, de diéthyl éther et de toluène les pics de O_2^+ , NO^+ , H_3O^+ , et $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ diminuent. En présence du chloroforme seul le pic de O_2^+ diminue significativement. Il est probable que les mécanismes impliqués soient communs quel que soit le gaz utilisé. Il est à préciser que les quantités d'ions par extraction obtenues avec le néon sont au moins équivalentes à celles obtenues avec l'hélium.

Le plasma initié dans le néon apparaît tout aussi efficace que l'hélium à ioniser ces échantillons. Sa faible tension de claquage et ses capacités d'ionisation des échantillons volatils en font une alternative intéressante pour les applications de chimie analytique.

III – ANALYSE QUANTITATIVE

Nous avons ensuite cherché à quantifier l'analyse d'un de ces échantillons. Nous avons mis en place un dispositif permettant d'injecter l'échantillon de façon continue autour de la plume de plasma. Le dispositif ainsi que le protocole ont été décrits dans le chapitre 2. Des échantillons de différentes concentrations sont placés, à tour de rôle, dans un flux d'azote à 200 mL.min⁻¹. Les spectres sont enregistrés durant 5 minutes et le nombre d'ions par extraction est moyenné sur cette durée. A partir de ces résultats, nous avons tracé une courbe de calibration.

L'échantillon étudié est l'éthanol (pureté > 99 %). Ces expériences ont été menées avec le néon, ce dernier ayant démontré sa capacité à ioniser les échantillons volatils. Les courbes de calibration ont été tracées pour l'ion protoné ($m/z = 47$) et le dimère protoné ($m/z = 93$). Elles apparaissent sur la Figure 5-8.

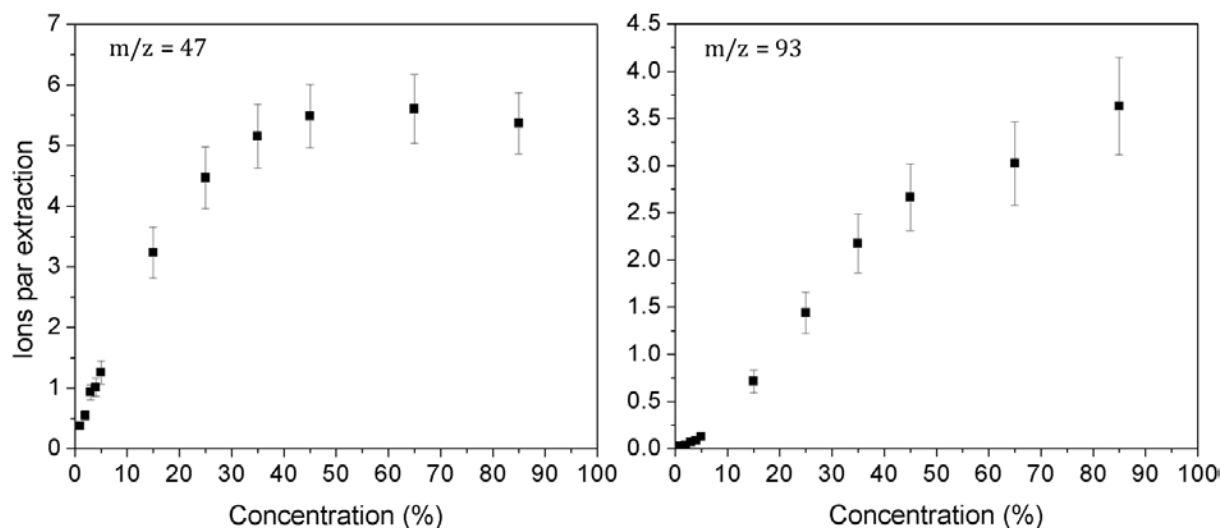


Figure 5-8 : courbes de calibration de l'éthanol en mode positif, pour les pics $m/z = 47$ (à gauche) et $m/z = 93$ (à droite) ; obtenues avec le néon à 1400 V et 2,3 L.min⁻¹.

En fonction du pic suivi, nous avons obtenu deux courbes de calibration. L'ion moléculaire protoné à $m/z = 47$ évolue suivant une parabole et sature à partir d'une concentration de 45 %, valeur à partir de laquelle le nombre d'ion par extraction n'évolue pratiquement plus. Le dimère protoné ($m/z = 93$) évolue différemment : de 0 à 5 %, le nombre d'ion évolue peu, la pente s'accroît de 15 à 45 %, au-delà de 45 % la pente s'adoucit. Ceci s'accompagne de l'augmentation de l'écart type. Notons qu'à une concentration de 1 %, nous détectons encore des ions relatifs à l'éthanol.

Sur la Figure 5-9, un exemple de courbe de calibration du pic à 47 est présenté.

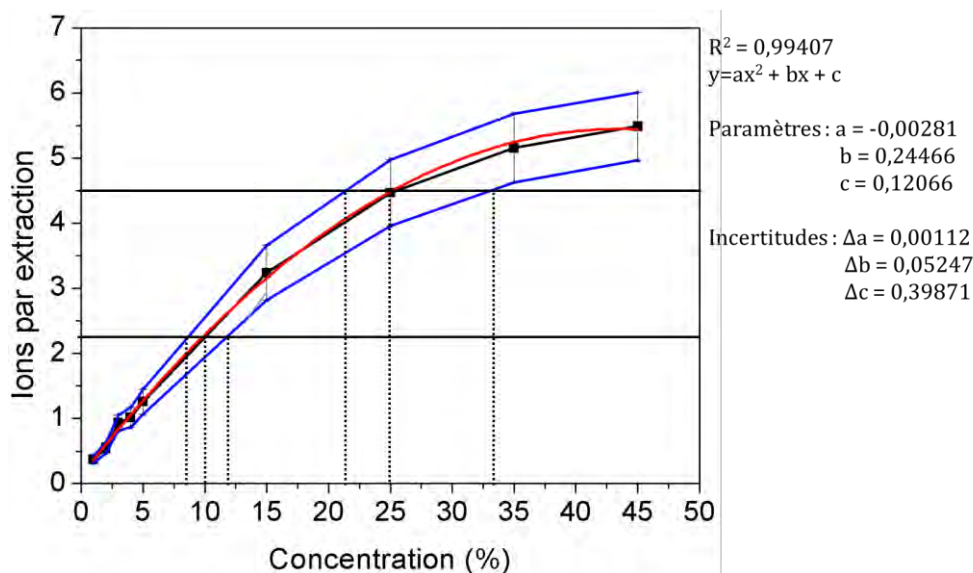


Figure 5-9 : exemple de courbe de calibration pour des concentrations entre 1 et 45 % ; la courbe rouge représente l'approximation polynomiale ; les courbes bleues représentent les limites, supérieure et inférieure, des ions par extraction obtenues à partir des écart-types des mesures.

Chapitre 5 : Couplage entre la source et le TOF-MS

Les concentrations supérieures à 45 % ont été négligées afin de faciliter l'ajustement de courbe. La courbe ajustée mathématiquement à partir de nos mesures est tracée en rouge, il s'agit d'une fonction polynomiale. Les coefficients et leurs incertitudes respectives sont indiqués sur la figure. Les courbes bleues représentent les incertitudes de mesure. Sur cette courbe, nous voyons que l'incertitude augmente avec la concentration.

Afin d'évaluer la pertinence de nos courbes de calibration, nous avons testé le dispositif pour quelques échantillons de concentrations « inconnues » pour retrouver leurs valeurs à partir de ces courbes de calibration. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5-3. Pour chaque concentration la mesure a été répétée trois fois.

Concentration référence (%)	Concentration déduite (pic à 47) (%)	Concentration déduite (pic à 93) (%)
20	$23 \pm 30 \%$	$23 \pm 20 \%$
30	$26 \pm 40 \%$	$30 \pm 25 \%$
50	$47 \pm 100 \%$	$42 \pm 50 \%$

Tableau 5-3 : tableau des concentrations déduites à partir des courbes de calibration des pics $m/z = 47$ et $m/z = 93$, pour trois solutions. Les mesures sont répétées trois fois pour chaque concentration.

A partir des courbes de calibration nous avons pu retrouver les concentrations des solutions inconnues. Comme nous l'avons vu sur la Figure 5-9, l'incertitude sur la concentration dépend de sa valeur, plus la concentration est élevée plus l'incertitude sur la mesure sera grande. Pour une même concentration, nous avons obtenu des incertitudes de mesure plus faibles avec la courbe de calibration du pic à 93.

Pour une concentration de référence de 50 %, la concentration évaluée avec la courbe du pic à 47 présente une forte incertitude, cela est dû à la saturation de cette courbe au-delà de 45 %, toutes les concentrations supérieures à cette valeur présentent le même nombre d'ions par extraction.

Il s'agit ici des premières mesures réalisées avec ce dispositif, et bien que perfectible, cette méthode d'évaluation de la concentration d'un composé volatil semble prometteuse. Elle semble également plus adaptée à des mesures de faibles concentrations, l'incertitude de la mesure augmentant avec celle-ci.

IV – CONCLUSIONS

Ce chapitre présente les premiers résultats obtenus en couplant le spectromètre de masse et la source plasma à pression atmosphérique. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la distance source-détecteur sur le nombre d'ions détectés par le spectromètre. La distance est apparue comme un facteur clé dans la détection des

ions. Il a également été observé que, même lorsque la source est éloignée de quelques centimètres, des ions sont toujours captés par le spectromètre.

Dans un second temps, nous avons testé la capacité du jet de plasma à ioniser des échantillons volatils. Les jets de plasma obtenus avec l'hélium et le néon se sont tous deux révélés efficaces à ioniser les échantillons. Les spectres observés suggèrent que les processus d'ionisation de ces échantillons font intervenir des transferts de protons avec les agrégats d'eau et probablement également des transferts de charge avec les ions créés par le plasma dans l'air.

Enfin une première étude quantitative d'un échantillon d'éthanol a été menée, en utilisant le néon comme gaz de décharge. A partir des courbes de calibration obtenues, il a été possible de déduire les concentrations de différents échantillons de concentrations « inconnues ». Il s'est avéré que l'incertitude de mesure dépend de la concentration de l'échantillon et donc notre dispositif semble plus adapté à des mesures pour des faibles concentrations. Pour chaque concentration testée, les incertitudes les plus faibles ont été obtenues à partir de la courbe de calibration liée au pic à 93 (correspondant au dimère de l'éthanol).

La plume de plasma s'est révélée être une source d'ionisation efficace pour des échantillons volatils. Les essais menés sur des échantillons non volatils n'ont, pour le moment, pas été concluants. Il serait intéressant d'incorporer un système de chauffage de l'analyte, comme cela a été fait dans différents travaux d'analyse utilisant des jets de plasma comme source d'ionisation, afin de faciliter le passage en phase gazeuse. Ce dispositif pourrait alors être testé, pour commencer, avec des liquides ou des solides présentant des températures d'évaporation ou de sublimation relativement faibles. Une étude plus approfondie des ions obtenus dans le mode négatif serait également profitable afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'ionisation intervenant entre le plasma et l'échantillon.

D'autre part, le dispositif d'étude quantitative des échantillons s'est également montré prometteur. Cependant il nécessite d'être optimisé, il serait intéressant de tester d'autres moyens d'injection de l'analyte ainsi que l'ajout d'un pourcentage d'humidité, les molécules d'eau s'étant révélées jouer un rôle majeur dans l'ionisation de certains analytes. Il serait également primordial de déterminer les limites de détection obtenues avec ce dispositif.

Par ailleurs, ces mesures ont également révélé que la plume initiée dans le néon, et peu étudiée dans la littérature, apparaît aussi efficace que celle générée avec l'hélium pour ioniser les échantillons volatils. Ce gaz semble efficace pour des applications de chimie analytique, de plus il dispose de l'avantage d'une tension de claquage plus basse que celle de l'hélium et une température dans la plume également plus faible que son homologue. Il faut toutefois préciser que son prix est supérieur à celui de l'hélium et qu'il connaît actuellement des problèmes d'approvisionnement.

RÉFÉRENCES :

- [1] B. M. Kolakowski, J. Stuart Grossert, and L. Ramaley, "Studies on the Positive-Ion Mass Spectra from Atmospheric Pressure Chemical Ionization of Gases and Solvents Used in Liquid Chromatography and Direct Liquid Injection," *Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 15, pp. 311–324, 2004.
- [2] K. M. Stirk, J. C. Orlowski, D. T. Leeck, and H. I. Kenttamaa, "The identification of distonic radical cations on the basis of a reaction with dimethyl sulfide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 22, pp. 8604–8606, 1992.
- [3] C. Warneke, C. van der Veen, S. Luxembourg, J. A. de Gouw, and A. Kok, "Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and filed intercomparison," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 207, pp. 167–182, 2001.
- [4] J. Orejas, K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, J. Pisonero, A. Sanz-Medel, and G. M. Hieftje, "Effect of internal and external conditions on ionization processes in the FAPA ambient desorption/ionization source," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, no. 29, pp. 7511–7521, Nov. 2014.
- [5] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzel, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, "Atmospheric Pressure Chemical Ionization Source. 1. Ionization of Compounds in the Gas Phase," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 2646–2653, Apr. 2008.
- [6] C. Meyer, S. Müller, B. Gilbert-Lopez, and J. Franzke, "Impact of homogeneous and filamentary discharge modes on the efficiency of dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 14, pp. 4729–4735, May 2013.
- [7] Y. Kawai, S. Yamaguchi, Y. Okada, K. Takeuchi, Y. Yamauchi, S. Ozawa, and H. Nakai, "Reactions of protonated water clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=1-6$) with dimethylsulfoxide in a guided ion beam apparatus," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 69–73, Aug. 2003.
- [8] G. Nicol, J. Sunner, and P. Kebarle, "Kinetics and thermodynamics of protonation reactions: $H_3O^+(H_2O)_n + B = BH^+ (H_2O)_b + (n-b+1) H_2O$, where B is a nitrogen, oxygen or carbon base," *Int J Mass Spectrom Ion Process.*, vol. 84, pp. 135 – 155, 1988.
- [9] G. C.-Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks, and G. M. Hieftje, "Elucidation of Reaction Mechanisms Responsible for Afterglow and Reagent-Ion Formation in the Low-Temperature Plasma Probe Ambient Ionization Source," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 10, pp. 3675–3686, May 2011.
- [10] J. Orejas Ibáñez, "Desarrollo y Caracterización de Descargas Luminiscentes a Presión Atmosférica (APGDs) con capacidad de Desorción/Ionización para Espectrometría de Masas," Thèse, Universidad de Oviedo, España, 2015.
- [11] A. R. Venter, K. A. Douglass, J. T. Shelley, G. Hasman, and E. Honarvar, "Mechanisms of Real-Time, Proximal Sample Processing during Ambient Ionization Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 1, pp. 233–249, Jan. 2014.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des jets de plasmas froids à pression atmosphérique est un domaine récent de la physique des plasmas, principalement étudié depuis les années 2000. Ce champ de recherche a rapidement connu un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique nationale et internationale. Dans ce contexte, de nombreuses applications de ces jets de plasma ont été envisagées, étudiées et expérimentalement mises en œuvre. Mais la compréhension des phénomènes physiques intervenant dans ces jets a également fait l'objet de nombreuses études, notamment des travaux de modélisation portant sur la propagation des streamers positif et négatif ou bien la mise en place de modèles visant à étudier la cinétique intervenant au sein du jet.

Les domaines d'applications sont nombreux et sont généralement liés à la biologie et à la médecine. L'analyse chimique directe dans les conditions ambiantes est également un domaine d'application très intéressant et récent. Il est apparu dans les années 2000 et, dès 2007, l'utilisation des jets de plasma a été envisagée comme source d'ionisation en chimie analytique.

Ce travail se situe à l'intersection du domaine des jets de plasma et de celui de l'analyse directe. L'objectif de cette thèse a d'abord été la caractérisation d'une source asymétrique développée au laboratoire Diagnostic des Plasmas Hors Equilibre puis son couplage à un spectromètre de masse à temps de vol afin d'évaluer son potentiel en tant que source d'ionisation pour réaliser de l'analyse directe d'échantillon dans les conditions ambiantes.

Le chapitre 1 a été consacré à la contextualisation de ce travail. La première partie du chapitre a permis d'introduire le concept d'analyse dans les conditions ambiantes et de présenter différentes sources utilisées aujourd'hui pour ce type d'applications. Il est apparu que les jets de plasmas étaient des sources d'ionisation efficaces qui, de plus, ne nuisent pas (ou peu) à l'intégrité des analytes. La seconde partie de ce chapitre a constitué un rappel sur les plasmas froids ainsi que sur leur génération. Cette partie résume également les différentes sources à décharges à barrières diélectriques étudiées actuellement dans le cadre des jets de plasma ainsi que les principales caractéristiques de ces jets.

Le chapitre 2 a permis de présenter notre dispositif expérimental ainsi que les différents outils de diagnostic utilisés lors de la caractérisation du jet. Le spectromètre de masse utilisé dans cette étude a également été décrit dans cette partie.

Les chapitres 3, 4 et 5 sont consacrés à la présentation et à la discussion des résultats. Les chapitres 3 et 4 concernent l'étude du jet de plasma et le chapitre 5 l'étude du couplage entre la source et le spectromètre de masse à temps de vol.

Conclusion – Perspectives :

Le chapitre 3 est dédié aux résultats de la caractérisation du jet généré en présence d'hélium. Les jets de plasma dans l'hélium disposent d'une abondante littérature qui nous a permis d'interpréter et de comparer certaines de nos observations expérimentales.

Nous avons d'abord étudié la plume intégrée temporellement afin d'évaluer l'impact de deux paramètres sur sa longueur, le débit de gaz et la tension. Ils se sont tous deux révélés primordiaux pour la génération des jets de plasma dans l'air. La longueur de la plume augmente avec la tension ce qui confirme qu'il s'agit d'un phénomène de nature électrique. Elle augmente également avec le débit tant que celui-ci reste dans le cas d'un écoulement laminaire, si le débit devient trop élevé et que l'écoulement devient turbulent la plume raccourcit. Il apparaît que l'aspect hydrodynamique du mélange hélium-air dans la plume joue un rôle important dans la propagation des jets au même titre que la tension appliquée, puisque il définit le canal dans lequel pourra ou non se propager le plasma.

Afin d'observer la propagation résolue temporellement, des mesures à la caméra ICCD ont été effectuées. Ces mesures nous ont permis de suivre l'évolution de la plume plasma sur une période complète. Les décharges se produisant pour chacune des alternances de la tension ont été étudiées de façon indépendante. Les résultats pour les deux alternances ont révélé que la décharge générée lors de l'alternance positive se comporte comme un streamer positif et celle générée durant l'alternance négative comme un streamer négatif. Pour l'alternance positive, la propagation du streamer a été étudiée en fonction du débit et de la tension. Ainsi il a été montré que l'augmentation de la tension induit une augmentation de la vitesse de propagation et de l'intensité totale dans le streamer. La variation du débit ne semble que peu influencer la vitesse de propagation du streamer mais induit un effet sur l'évolution de l'intensité du streamer. Sa valeur maximale diminue avec le débit en même temps que son profil s'élargit temporellement et spatialement et que le maximum se décale le long de l'axe de propagation. Pour l'alternance négative, la propagation du streamer négatif a été étudiée pour un couple débit-tension unique. Quelle que soit l'alternance, les résultats obtenus ont montré une dépendance des profils de vitesse et d'intensité vis-à-vis des variations du signal de tension ce qui indique qu'à tout moment la décharge à l'air libre est reliée à la source par un canal. La durée de propagation du streamer s'est révélée courte à l'échelle de la demi-période, moins d'une microseconde pour chacune des décharges. Cependant il est apparu qu'un canal semblait persister après la fin de propagation des streamers et ce pour les deux alternances. Des images enregistrées après l'arrêt de la propagation des streamers et sur toute la durée de la période ont permis de mettre en évidence la présence de ce canal ionisé qui ne disparaît pas mais perdure d'une alternance à l'autre. Il permet ainsi, une fois un premier plasma amorcé dans l'air, que les décharges suivantes se propagent dans un milieu pré-ionisé. Enfin des mesures de face du jet de plasma ont permis d'observer la forme annulaire adoptée par les deux streamers lors de leurs propagations respectives.

Conclusion – Perspectives :

Après avoir étudié la propagation du jet, nous nous sommes intéressés aux espèces présentes en son sein. Nous avons commencé par identifier les espèces responsables des transitions radiatives observées à l'aide d'un spectromètre optique. Puis, nous avons visualisé leurs distributions spatiales le long du jet pour différentes tensions et différents débits de gaz. Il s'est avéré que l'augmentation de la tension permet principalement d'augmenter l'intensité des espèces observées alors que l'augmentation du débit permet d'élargir la zone de présence des espèces tant que l'écoulement reste dans un régime laminaire.

Afin de compléter l'étude de l'évolution des espèces présentes dans le jet, la caméra ICCD, munie de filtres, a été utilisée pour observer la propagation des deux streamers en fonction de la longueur d'onde et avec une résolution temporelle de 10 ns. Ces mesures ont été réalisées pour des transitions de l'hélium, de l'azote moléculaire, de l'ion d'azote et de l'oxygène. Ces résultats nous ont permis de suivre l'évolution spatio-temporelle des émissions de ces espèces dans le jet, indépendamment pour chacune des alternances. Plusieurs mécanismes intervenant dans le peuplement des espèces observées ont pu être identifiés (excitation et ionisation par impact électronique, ionisation Penning par les métastables d'hélium, attachement dissociatif). Comme les deux alternances ont été étudiées indépendamment, il est apparu que les mécanismes mis en jeu lors de la propagation des streamers positif et négatif ne sont pas les mêmes selon les espèces.

Enfin pour parfaire l'identification des espèces créées dans le jet nous avons utilisé le spectromètre de masse face à la source dans l'air et sans échantillon à analyser. Différents ions de l'air produits par le jet ont été détectés parmi lesquels des clusters d'eau. Ceux-ci sont souvent cités comme jouant un rôle majeur dans les sources d'ionisation chimique. Ils participent à l'ionisation des molécules de l'analyte au travers de processus de transfert de proton.

Le chapitre 4 a été consacré à l'étude du jet de plasma obtenu en présence de néon. Le néon dispose d'une tension de claquage plus faible que celle de l'hélium, et il est donc plus facile d'initier une décharge dans ce gaz. Une démarche similaire à celle présentée pour l'hélium a été adoptée cette fois en présence de néon dans cette partie.

Les mesures de la longueur du jet en fonction du débit et de la tension ont révélé des résultats proches de ceux obtenus pour l'hélium. Une différence est cependant apparue entre les deux gaz. En présence de néon, pour un écoulement laminaire, la longueur augmente avec le débit puis se stabilise et n'évolue plus, au contraire de la plume d'hélium pour laquelle tant que le régime reste laminaire la longueur croît avec le débit.

Les mesures effectuées à la caméra ICCD pour visualiser la propagation des décharges lors des deux alternances de la tension ont confirmé, en accord avec l'hélium, la propagation d'un streamer positif au cours de l'alternance positive de la tension et d'un streamer négatif lors de l'alternance négative. Cependant, contrairement à l'hélium, nous avons observé un changement de la forme de la tête du streamer positif lors de sa

Conclusion – Perspectives :

propagation, ce dernier évoluant d'une forme ovale à une forme de croissant. Il est également apparu que le profil de vitesse du streamer positif avec le néon suit l'évolution de ce changement de forme : la vitesse diminuant au début du changement et augmentant après que la forme de croissant ait été adoptée par le front d'ionisation.

D'autre part, les mesures effectuées en fonction de la tension ont révélé que son augmentation induit une augmentation de la vitesse de propagation du streamer, de son intensité et un décalage du changement de forme du front plus loin le long de l'axe de propagation. Nous avons également noté que l'augmentation du débit affecte peu la vitesse et l'intensité du streamer, mais participe au décalage spatial du changement de forme le long de l'axe de propagation. L'évolution du streamer négatif a montré une évolution très proche de celui obtenu pour l'hélium. Les deux décharges nous ont permis d'observer la présence d'un canal tout le long de la période. Les images obtenues avec la caméra placée face à la source ont montré que seul le streamer positif obtenu avec le néon n'adopte pas la forme annulaire, contrairement à l'hélium.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés aux espèces présentes dans le jet de plasma. Les mesures au spectromètre optique ont révélé la présence des mêmes espèces de l'air dans le jet de néon que dans le jet d'hélium mais avec des intensités plus faibles. Nous avons également étudié la distribution spatiale de ces espèces pour différents débits et différentes tensions. Comme pour l'hélium, ces résultats ont montré que l'augmentation de la tension permet d'augmenter l'intensité des émissions liées aux espèces et donc l'efficacité d'ionisation dans la plume alors que l'augmentation du débit favorise des zones de présence plus larges.

La caméra ICCD couplée aux filtres nous a permis de suivre l'évolution des streamers positif et négatif en fonction des longueurs d'onde des principales espèces présentes dans le jet (néon, azote moléculaire, ion d'azote, oxygène). Nous avons pu observer la distribution spatio-temporelle des espèces lors de la propagation des deux streamers. Ces résultats ont permis de faire différentes hypothèses sur les mécanismes de production de ces espèces. Du fait de la différence d'énergie entre les métastables du néon et ceux de l'hélium, les mécanismes proposés pour le néon diffèrent légèrement de ceux de l'hélium.

Enfin, nous avons utilisé le spectromètre de masse afin de détecter les ions créés par la plume de néon. Les mêmes ions que ceux obtenus pour l'hélium ont été détectés, y compris les agrégats d'eau impliqués dans les mécanismes d'ionisation des analytes, dans les sources d'ionisation dans les conditions ambiantes. La plume de néon s'est révélée au moins aussi efficace à ioniser les espèces de l'air que celle d'hélium.

Le chapitre 5 a été consacré aux résultats du couplage du spectromètre de masse à temps de vol et de la source. Les travaux ont été réalisés pour les deux gaz de décharge.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la distance entre la source et le détecteur qui est apparu comme un facteur clé de la détection, le nombre d'ions par

Conclusion – Perspectives :

extraction diminuant avec la distance. Toutefois, il est apparu que même pour des distances source-détecteur de quelques centimètres des ions produits par la plume étaient encore observés sur les spectres de masse.

Dans un second temps, différents échantillons volatils ont été testés afin d'évaluer la capacité de la source à ioniser des échantillons déjà en phase gazeuse. Pour les deux gaz de décharge, la source s'est révélée efficace à ioniser les analytes testés. Les résultats observés suggèrent que les mécanismes intervenant dans l'ionisation de ces échantillons sont majoritairement des processus de transfert de protons par les clusters d'eau ainsi que des transferts de charge avec les ions créés par le plasma dans l'air.

Dans un troisième temps, un dispositif a été mis en place afin de mener une étude quantitative d'un échantillon d'éthanol. Cette étude a été réalisée avec le néon comme gaz de décharge. A partir des courbes de calibration obtenues, nous avons pu déterminer des concentrations de solutions « inconnues ».

De manière générale, nous avons pu observer et mieux comprendre différentes caractéristiques et propriétés du jet de plasma issu de notre source asymétrique et faire des tests analytiques en couplant cette source à notre TOF-MS. Mais bien des travaux pourraient encore venir compléter ces travaux analytiques initiés au laboratoire DPHE dans le cadre de cette première thèse sur cette source et son application analytique.

Des expériences complémentaires permettraient de mieux comprendre les processus de propagation du jet. Ainsi il serait intéressant de réaliser avec la caméra ICCD des enregistrements de l'amorce des deux streamers au niveau de l'extrémité aval de l'électrode de tension avec un zoom plus adapté, afin de comparer l'amorce du streamer positif avec celle du streamer négatif. De plus, il serait également intéressant d'observer la propagation du plasma dans la source en entier, comme cela a été fait dans ce travail, mais en inversant la polarité des électrodes (électrode de tension sur le cylindre et électrode de masse sur le cône avant) afin de comparer les décharges obtenues pour les deux configurations d'électrode.

A propos des espèces présentes dans le jet, nous avons pu étudier les distributions spatio-temporelles de différentes espèces. Ces résultats ont suggéré que les métastables d'hélium et de néon jouaient un rôle important dans les processus d'ionisation et d'excitation de différentes espèces. Toutefois, ceux-ci n'étant pas observables par émission, nous ne disposons pas d'information directe de leurs répartitions. Ces informations complémentaires permettraient de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la production des espèces dans la plume.

Il serait également intéressant de mettre en place un système optique pour effectuer de l'imagerie Schlieren permettant l'étude de la propagation du jet de gaz, du jet de plasma et leur interaction mutuelle dans l'air ambiant.

Conclusion – Perspectives :

La spectrométrie de masse est une puissante technique de détection dans le cadre d'applications en chimie analytique. Mais un tel appareil peut également se révéler très utile pour la compréhension du plasma et des ions générés par la source, avant toute considération analytique. Beaucoup de travail doit être effectué dans cette direction plus fondamentale orientée vers la physique du plasma.

La modélisation et la simulation seraient des éléments pertinents à développer pour nous aider dans la compréhension des phénomènes physiques se produisant en lien avec notre source plasma. La mise en place d'un modèle cinétique permettrait de venir compléter l'étude des espèces, et d'approfondir celle des processus réactionnels intervenant dans la plume de plasma. Il serait ainsi possible de tenir compte d'un plus grand nombre de mécanismes comme le quenching dissociatif de N_2 par O_2 non abordé ici. Il permettrait également de venir confirmer (ou infirmer) nos interprétations effectuées à partir des résultats expérimentaux.

Par ailleurs, la plume plasma s'est révélée être une source d'ionisation efficace pour des échantillons en phase gazeuse. Cependant afin de mieux évaluer la capacité d'ionisation de notre source, il serait nécessaire de tester des molécules plus complexes en phase gazeuse pour commencer, mais également des échantillons non volatils, liquides ou solides. Les premiers tests menés sur des échantillons non volatils n'ont, jusqu'à présent, pas été concluants. La source émet un jet proche de la température ambiante. Pour faciliter le passage en phase gazeuse de l'analyte, la solution la plus simple est d'ajouter au dispositif un système de chauffage. Soit pour l'échantillon, avec une plaque chauffante placée sous ce dernier, soit pour le gaz de décharge directement avant son injection dans la source plasma. Ce dispositif pourrait alors être testé, pour commencer, avec des analytes présentant des températures d'évaporation ou de sublimation relativement faibles (comme la caféine en poudre dont la température de sublimation est de 178 °).

D'autre part, le dispositif d'étude quantitative d'un échantillon volatil s'est révélé prometteur puisqu'à partir de nos courbes de calibration, il a été possible de revenir à la concentration de différents échantillons connus d'éthanol. Ce dispositif nécessite néanmoins des études complémentaires, comme la détermination des limites de détection. Il serait également intéressant de mener une étude en fonction de l'ajout d'un pourcentage d'humidité, en accord avec les premiers résultats qui montrent l'importance des agrégats d'eau dans l'ionisation de différents analytes. Il serait également intéressant de tester un échantillon d'alcool commercial (ex : bière, whisky...) afin de déterminer si, à partir de nos courbes de calibrations, il est possible de retrouver la concentration d'alcool dans ces matrices et leurs molécules spécifiques.

Par ailleurs et selon les disponibilités d'approvisionnement du néon, il semble important de poursuivre l'étude de la source avec ce gaz dans le cadre du couplage avec le spectromètre de masse, le jet de néon s'étant révélé au moins aussi efficace à ioniser les échantillons volatils que celui d'hélium.

LISTE DES PUBLICATIONS :

REVUES INTERNATIONALES :

L. Chauvet, L. Thérèse, B. Caillier, and P. Guillot, "Characterization of an asymmetric DBD plasma jet source at atmospheric pressure," *J Anal Spectrom*, vol. 29, no. 11, pp. 2050–2057, Oct. 2014.

CONGRÈS INTERNATIONAUX :

L. Chauvet, C. Muja, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "Spectral and spatio-temporal characterizations of an atmospheric DBD plasma jet," *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Krakow, 2013.

L. Chauvet, C. Muja, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "Spectral and temporal characterization of an atmospheric pressure plasma jet source," *31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, Granada, 2013.

L. Chauvet, C. Muja, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "Characterization of a soft atmospheric DBD plasma jet for surface analysis," *19th International Vacuum Congress*, Paris, 2013.

L. Chauvet, L. Thérèse, B. Caillier, and P. Guillot, "Optical emission spectroscopy characterization of a DBD atmospheric pressure plasma source for mass spectrometry analysis," *International Glow Discharge Spectroscopy Seminar*, Prague, 2014.

L. Chauvet, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "DBD atmospheric pressure plasma source coupled to an optical emission spectrometer and a mass spectrometer," *7th GD Day*, Reims, 2014.

L. Chauvet, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "Characterization of an atmospheric DBD plasma jet with optical emission and mass spectrometers," *20th international conference on gas discharge and their applications*, Orléans, 2014.

L. Chauvet, A. Kone, L. Thérèse, B. Caillier, and P. Guillot, "Influence of a surface interacting with an atmospheric pressure DBD plasma jet in helium," *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Münster, 2015.

L. Chauvet, A. Kone, B. Caillier, L. Thérèse, and P. Guillot, "Spatiotemporal distribution of noble gas and air species within a DBD plasma jet working at atmospheric pressure," *32nd International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, Iași, 2015.

CONGRES NATIONAUX :

L. Chauvet, L. Thérèse, B. Caillier, and P. Guillot, "Caractérisation d'une source à Décharge à Barrière Diélectrique à pression atmosphérique pour une application en chimie analytique," *13ème Congrès de la Division Plasmas de la Société Française de Physique*, Toulouse, 2014.

Author: Laura Chauvet

Title: Experimental characterization and optimization of an atmospheric pressure plasma jet source coupled with a time-of-flight mass spectrometer.

Supervisors: M. Philippe Guillot et Laurent Thérèse

Date: June 8, 2016

Abstract: Since the beginning of the 2000's, new atmospheric pressure plasma sources have been developed. They allow the propagation of a cold plasma jet or plasma plume in open air (non-equilibrium plasma jets). Their particular properties (in terms of reactive species, low temperature and ability to extend in open air) make them useful tools in a large range of research fields such as biomedicine, decontamination and sterilization, nanomaterial synthesis and analytical chemistry. Among the plasma jet sources, some are based on a dielectric barrier discharge (DBD) configuration, which is the case of this study. This work proposes the experimental characterization of a plasma jet developed with the aim to be coupled with a Time-Of-Flight Mass Spectrometer (TOF-MS) in order to perform ambient chemical analysis.

The source consists of a dielectric body surrounded by two electrodes. The source is fed by a discharge gas (helium or neon) and powered by a square alternative voltage. The main diagnostics are optical emission spectroscopy and imaging with an ICCD camera. The mass spectrometer has also been used as a diagnostic tool to identify the ions created by the jet interacting with the species present in ambient air. The jet has been studied for two gases, neon and helium, with different experimental conditions of flow rates and applied voltages.

The mechanisms of the jet propagation in open air have been studied for both half periods of the voltage (positive and negative), where the passage between positive and negative streamers transited through a remnant ionized channel. The spatial and temporal distributions of the main radiative species were investigated independently for each streamer allowing the observation and identification of mechanisms responsible of the populating of the upper level of observed emissions. It was shown that the mechanisms differ according to the half period studied and also the type of gases (neon and helium) due to the difference between the energies of their metastable states.

In order to lay the groundwork in ambient analytical chemistry with the plasma source, its ionization capability was evaluated. Firstly, the ions created by the jet in open air were identified and analyzed with the TOF-MS, secondly the analysis was performed with different volatile samples. The results highlighted that the jet initiated with neon as discharge gas is able to ionize as well as the jet initiated with helium. A semi quantitative study of one of the volatile samples has also been realized.

Keywords: Non-equilibrium plasma, atmospheric pressure, plasma jets, ICCD imaging, optical emission spectroscopy, mass spectrometry, reactive species, ambient analytical chemistry.

Auteur : Laura Chauvet

Titre : Caractérisation expérimentale et optimisation d'une source plasma à pression atmosphérique couplée à un spectromètre de masse à temps de vol

Directeurs de thèse : M. Philippe Guillot et Laurent Thérèse

Date de soutenance : le 8 juin 2016

Résumé : Depuis le début des années 2000, de nouvelles sources plasma à pression atmosphérique ont été développées. Ces dernières permettent la propagation d'un jet de plasma froid (plasma hors équilibre thermodynamique) à l'air. Du fait de leurs intéressantes propriétés (en terme d'espèces réactives, de basse température et de leurs facultés à s'étendre dans l'air), ils sont étudiés dans une large gamme d'applications parmi lesquelles la médecine, la décontamination, la synthèse de nanoparticules ou encore la chimie analytique. Certains jets sont générés par des sources basées sur des configurations de décharges à barrières diélectriques (DBD), c'est le cas de cette étude. Ce travail propose la caractérisation expérimentale d'un jet de plasma ayant comme objectif d'être couplé à un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS) dans le cadre d'une application à la chimie analytique dans les conditions ambiantes.

La source se compose d'un diélectrique, dans lequel le gaz de décharge est injecté, entouré par deux électrodes alimentées par un signal de tension alternatif carré. Les diagnostics utilisés lors de la caractérisation de la décharge sont principalement optiques. Il s'agit de spectroscopie d'émission optique ainsi que d'imagerie réalisée avec une caméra ICCD, dans un premier temps employée sans filtre puis avec des filtres passe-bandes. Le spectromètre de masse a également été utilisé comme outil de diagnostic afin d'identifier les ions créés par l'interaction du plasma dans l'air. Le jet a été étudié pour différentes conditions de tensions appliquées et de débits de gaz, et ce pour deux gaz de décharge, le néon et l'hélium.

Les mécanismes de propagation du jet dans l'air ont été étudiés indépendamment pour les deux alternances de la tension, mettant en évidence la propagation de streamers, respectivement positif et négatif, ainsi que la présence d'un canal ionisé persistant d'un streamer à l'autre. Les distributions spatio-temporelles des émissions des principales espèces radiatives ont été étudiées lors de la propagation de chacun des streamers permettant d'observer et d'identifier plusieurs mécanismes intervenant dans le peuplement des états supérieurs de ces espèces. Ces résultats ont révélé que les mécanismes mis en jeu diffèrent pour certaines espèces en fonction de l'alternance de la tension. Il est également apparu que les mécanismes intervenant dans les décharges initiées avec le néon ou l'hélium étaient globalement semblables mais différaient tout de même légèrement du fait de la différence d'énergie entre les états métastables du néon et de l'hélium.

Afin d'évaluer les capacités d'ionisation de la source dans le cadre de son application à la chimie analytique dans les conditions ambiantes, les ions créés par le plasma dans l'air ont été détectés et identifiés à l'aide du TOF-MS puis différents échantillons volatils ont été testés. Les résultats ont mis en évidence que le jet initié avec le néon est aussi efficace que celui initié avec l'hélium pour ioniser ces échantillons. Une étude semi-quantitative d'un des échantillons volatils a également été réalisée.

Mots clés : Plasma hors équilibre, pression atmosphérique, jet de plasma, imagerie ICCD, spectroscopie d'émission optique, spectrométrie de masse, espèces réactives, chimie analytique